

THÈSES

présentées
à la Faculté des Sciences
de l'Université de Strasbourg
pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

JEANNE FRANÇOIS
née VALLÉE

Première thèse

PHÉNOMÈNES DE TRANSPORTS IONIQUES
DANS LES GELS COLLOÏDAUX MÉSOMORPHES
DE SYSTÈMES SAVON-EAU

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 1968 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BYE	}	Président
H. BENOIT		Examineurs
J. BRENET		
A. SKOULIOS		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553609_0016

A ma famille

A Monsieur le Professeur H. BENOIT

A Monsieur A. SKOULIOS

Ce travail a été effectué de 1963 à 1968 au Centre de Recherches sur les Macromolécules à Strasbourg.

Je prie Monsieur le Professeur Charles Sadron, qui m'a accueilli dans ce laboratoire, dont il était le Directeur, de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Henri Benoît, Directeur du C.R.M., pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail ainsi que pour ses suggestions et ses critiques.

Tout au long de ce travail, j'ai bénéficié des conseils et des critiques de Monsieur Antoine Skoulios, Maître de Recherches que je tiens à assurer ici de ma profonde reconnaissance.

La collaboration de Monsieur Raphael Varoqui, Chargé de Recherches, m'a également été des plus précieuses et je suis heureuse de le remercier de m'avoir aidé à mener à bien la partie de ma thèse qui concerne les mesures de coefficients de diffusion.

C'est pour moi un plaisir d'associer dans une même pensée amicale tous mes camarades du C.R.M., chercheurs et techniciens, qui ont contribué à la réussite de ce travail ; je remercie particulièrement Mademoiselle B. Schermutzky, Messieurs M. Chanut, E. Carpels et A. Simonin pour leur collaboration technique.

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H.VIVIEN

Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT

Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J.ROTHE	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et physique nucléaire
L.SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M.PEREY	T.	Chimie nucléaire
S.GOLDSZAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET	T.	Electrochimie
G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A.COCHÉ	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.	Physique générale
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONGCHAMP	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET	T.T.P.	Chimie physique
R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COgne	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique

P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F.NORQUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FERDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKIND	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique théorique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
J.M.BLOCH	T.	Chimie
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS	P.S.C.	Géologie
G.GLAESER	T.	Mathématiques
J.J.THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H.WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D.FORTA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R.MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER	Mathématiques
R.MORIARTY	Chimie organique
J.AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de conférences

H. DANAN	Physique
Mme Ch.WINTER	Physique
J.P.EBERHART	Minéralogie
Mme D.GAGNIANT	Chimie
X.FERNIQUE	Mathématiques
J.STREITH	Chimie
F.GAUTIER	Physique propédeutique
G.SUTTER	Physique électronique
J.L.VERDIER	Mathématiques
J.M.LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
M.LACROUTE	Biologie végétale
M.GOUNOT	Botanique
J.PRADINES	Mathématiques
A.GIRARDIE	Biologie animale
F.BECKER	Physique mathématique
J.DEHAND	Chimie minérale
Cl.GODBILLON	Mathématiques
M.KAROUBI	Mathématiques
A.MIGNOY	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés

V.AVANISSIAN	Mathématiques
--------------	---------------

Secrétaire : G. SAINT-PE

Table des matières

INTRODUCTION

Ière PARTIE

CHAPITRE I Techniques expérimentales

- Préparation des savons
- Préparation des gels
- Mesures de conductivités
- Mesures des coefficients de self diffusion

CHAPITRE II Résultats expérimentaux

- Mise en évidence de l'influence de la structure
- Etude des systèmes présentant la structure lamellaire
- Etude des systèmes présentant la structure cylindrique

IIème PARTIE

CHAPITRE I Description de la structure et de la texture des systèmes cylindriques

CHAPITRE II Analyse préliminaire qualitative des systèmes cylindriques

CHAPITRE III Calcul d'un facteur stérique

CHAPITRE IV Application aux mesures des phénomènes de transport

CONCLUSION

INTRODUCTION

Le présent travail se situe dans le cadre d'une série d'études consacrées aux problèmes posés par les colloïdes d'association. Il est désormais bien connu que la formation de tels systèmes s'explique par le caractère amphipathique de substances constituées de deux parties d'affinité différente. Si l'on prend comme exemple le cas des savons, on constate, en effet, qu'ils sont formés, d'une part, d'une longue chaîne paraffinique possédant une certaine affinité pour les solvants non polaires et d'autre part, d'un groupe carboxylate alcalin doué d'affinité pour les solvants polaires tels que l'eau. On comprend ainsi que leurs solutions aqueuses soient caractérisées par la localisation des chaînes paraffiniques dans de petits domaines recouverts par les groupes polaires et séparés par l'eau. Une pareille structure explique le nom de colloïdes d'association donné à tous les systèmes semblables.

Les premiers travaux, consacrés aux systèmes savon-eau, auxquels nous avons consacré le présent ouvrage, ont tendu à définir la forme des éléments de structure, leur répartition dans l'espace, ainsi que l'état des chaînes paraffiniques qui s'y trouvent localisées. Ils ont permis d'établir que les éléments de structure peuvent être, soit très peu organisés entre eux, comme dans les solutions micellaires⁽²⁾, soit localisés dans l'espace les uns par rapport aux autres, comme dans les phases mésomorphes⁽¹⁾, et les phases "Gel" et "Coagel"⁽³⁾. Les formes qu'ils affectent sont de même très variées puisqu'ils se présentent, soit sous l'aspect de sphères, soit en cylindres soit encore en lamelles. On pourra enfin caractériser les différentes phases d'un système savon-eau par l'état des chaînes paraffiniques qui peut être très désordonné comme dans les paraffines liquides, dans le cas des solutions micellaires et des phases mésomorphes, mais qui se rapproche plus ou moins de l'état cristallin suivant qu'il s'agit du "coagel" ou du "gel".

Toutes ces connaissances concernant les gels de savon ont été acquises au cours d'une première étape d'investigation, à laquelle a succédé une série d'études plus approfondies des structures et des paramètres structuraux relatifs à chacune des phases. C'est ainsi que, dans le cas des phases mésomorphes, on s'est attaché à mettre en évidence le rôle des chaînes paraffiniques, des groupes polaires, de la teneur en eau et de la température dans la géométrie de ces édifices. On a notamment pu constater, que l'encombrement moyen d'une molécule de savon au niveau des interfaces entre partie paraffinique et partie aqueuse, qui correspond à la distance moyenne entre deux groupes polaires, ne dépend que de la concentration en ions alcalins de la phase aqueuse et de la nature de l'ion⁽⁴⁾. On en a conclu que les interactions entre groupes polaires ne peuvent être modifiées par un allongement du cortège paraffinique de la molécule de savon alors que la nature et la composition de la phase aqueuse joue un rôle prépondérant. Cette remarque s'est d'ailleurs vue confirmée par un travail ultérieur⁽⁵⁾, tendant à mettre en évidence l'influence sur l'évolution des paramètres structuraux de la polarité du milieu. En ajoutant dans la partie aqueuse certaines quantités de substances de constantes diélectriques différentes de celle de l'eau, on a pu établir que, quelque soit la nature de la substance ajoutée, la variation relative de l'encombrement moyen d'une molécule de savon, ne dépend que de la constante diélectrique moyenne de la phase aqueuse.

Il n'est pas douteux que de tels résultats concernent essentiellement les interactions entre groupes polaires et conséquemment la constante d'ionisation du milieu mais il n'en est pas moins vrai qu'il demeure impossible d'effectuer une étude quantitative sérieuse de la nature électrochimique de ces gels si l'on s'en tient à de simples études structurales. Disposant d'une somme de renseignements suffisamment importante sur la géométrie de ces édifices structuraux, il était dès lors possible et indispensable d'entreprendre

une véritable étude électrochimique susceptible de donner des idées plus précises sur la liberté des contre-ions dans la phase aqueuse, sur la constante d'ionisation du milieu et de permettre de mieux comprendre les résultats obtenus par les études structurales.

Dans cette optique, l'étude des phénomènes de transport, en particulier la conductivité électrique et la self-diffusion, s'est révélé être un des seuls moyens applicables aux gels aqueux de savon. En effet, la très grande concentration en amphiphile de ces milieux qui détermine leur extrême viscosité ; rend difficile l'emploi de nombreuses autres méthodes couramment utilisées en électrochimie classique, telles que mesures de Φ , mesures potentiométriques, électrophorèse etc... Il faut d'autre part remarquer que le domaine que nous avons abordé est encore assez mal connu, car, si l'on dispose d'une bibliographie importante sur les problèmes posés par l'électrochimie des systèmes savon-eau dont la concentration est proche de la c.m.c., et où les molécules de savon sont localisées dans des micelles mobiles, les ouvrages se font rares dès qu'il s'agit de systèmes plus concentrés. On peut de même difficilement appliquer directement des théories élaborées pour les solutions concentrées d'électrolytes, les solutions de polyélectrolytes ou encore les solutions colloïdales, à aux gels de savon, mais les points de similitude qu'ils présentent avec elles peuvent nous permettre de tenir compte des résultats obtenus dans ces domaines.

Pour mener à bien notre travail, nous avons procédé par étapes successives dont la première a été consacrée à la mise au point des techniques expérimentales. La difficulté majeure que nous avons rencontrée à ce niveau tient à la consistance des gels comprise entre celle d'un liquide visqueux et d'un solide plastique. La plus grande attention a dû être apportée à la fabrication des gels qu'il était indispensable d'obtenir très homogènes en concentration et dépourvus de toute bulle d'air. Les cellules de mesure de conductivité électrique et de coefficient de self diffusion ont été conçues en rapport avec de tels milieux.

La technique expérimentale, ainsi mise au point, nous a permis d'étudier en premier le rôle de la structure et d'explorer ensuite le domaine des phases mésomorphes. Nous avons montré que si, les systèmes présentant la structure lamellaire possèdent une texture instable dans le temps et se prêtent mal à une étude systématique, il est, au contraire possible d'établir la variation des phénomènes de transport avec la concentration, la longueur de chaîne paraffinique et la nature de l'ion, pour les systèmes caractérisés par la structure cylindrique.

La suite de notre travail est une étape d'interprétation consacrée aux résultats obtenus pour les systèmes à structure cylindrique . Nous exposons une méthode de calcul et donnons un modèle qui permettent de déterminer la conductivité et le coefficient de self diffusion réels à partir des données expérimentales, en tenant compte d'un facteur stérique dû à l'encombrement des parties paraffiniques. On parvient aussi à évaluer le facteur d'ionisation des molécules de savon.

Première Partie

CHAPITRE I

Techniques expérimentales

A la lumière de quelques expériences préliminaires, il apparaît que les mesures de phénomènes de transport doivent s'entourer d'un grand nombre de précautions, tant en ce qui concerne les mesures proprement dites que pour la préparation des échantillons de savons et des gels aqueux qui les précède. C'est ainsi qu'une méthode permettant d'obtenir des savons d'une grande pureté est indispensable, la moindre quantité de sels qui y seraient mêlés pouvant en effet introduire des erreurs de mesure considérables. On doit procéder de même avec beaucoup de soin à la fabrication des gels qu'il est nécessaire d'obtenir exempts de toute bulle d'air et parfaitement homogènes en concentration.

1. Préparation des savons

En ce qui concerne les savons de sodium et de potassium, nous avons utilisé la méthode classique de neutralisation des acides gras qui nous étaient fournis par la Société Eastman-Kodak, par l'hydroxyde alcalin utilisé en ampoules titrées de la Société Hoechst. Les réactifs de départ sont très purs et les impuretés proviennent généralement de la carbonatation de l'hydroxyde par l'air, précédant sa réaction sur l'acide. Notre effort s'est donc porté sur la réalisation d'un appareillage permettant d'effectuer la réaction sous atmosphère inerte. En outre, nous avons utilisé des quantités d'acide gras légèrement supérieures à celles que nécessitait la neutralisation exacte pour assurer la transformation complète de l'hydroxyde. Le mode opératoire que nous avons suivi est le suivant : l'acide gras

préalablement pesé est introduit dans un ballon à deux sorties et le vide est fait dans cette enceinte. Du méthanol distillé sous pression réduite et provenant d'une ampoule maintenue sous atmosphère d'azote, qui dissout l'acide gras, puis l'hydroxyde sont introduits successivement dans le ballon qui demeure sous vide. On laisse la réaction s'effectuer durant une douzaine d'heures et l'on peut procéder à la précipitation du savon dans d'importantes quantités d'éther distillé. Le produit séché est reprécipité deux fois de manière à éliminer les excès d'acides gras.

Le même mode opératoire a été suivi pour la préparation des savons de rubidium et de césium à cette différence près que l'on remplace l'hydroxyde alcalin par le méthanolate. Celui-ci est préalablement obtenu par action directe sur le métal, fourni en ampoules scellées par la Société Schuchart, de méthanol distillé. Cette réaction est faite dans une enceinte, préalablement débarrassée de toute trace d'air, le métal n'étant à aucun moment en contact avec l'air.

Nous avons pris soin de faire analyser les échantillons de savons.

2. Préparation des gels aqueux

Comme nous l'indiquons plus haut, il s'agissait ici d'obtenir des gels parfaitement homogènes en concentration et exempts de toute bulle d'air. Généralement l'homogénéité des gels concentrés de savons ne peut s'obtenir dans un délai raisonnable qu'au prix d'une agitation mécanique vigoureuse suivie d'un traitement thermique prolongé, et les échantillons ainsi obtenus comprennent de nombreuses bulles d'air.

La figure I représente le dispositif expérimental que nous avons utilisé. Celui-ci n'est autre qu'une seringue en verre (A) munie d'extrémités en acier inoxydable à laquelle on adapte, dans une première étape, (cf dispositif a) un bouchon étanche, doté d'une burette graduée (B) et d'une tige courbée d'acier inoxydable (C). Le mode opératoire que nous avons adopté est le suivant. Après avoir

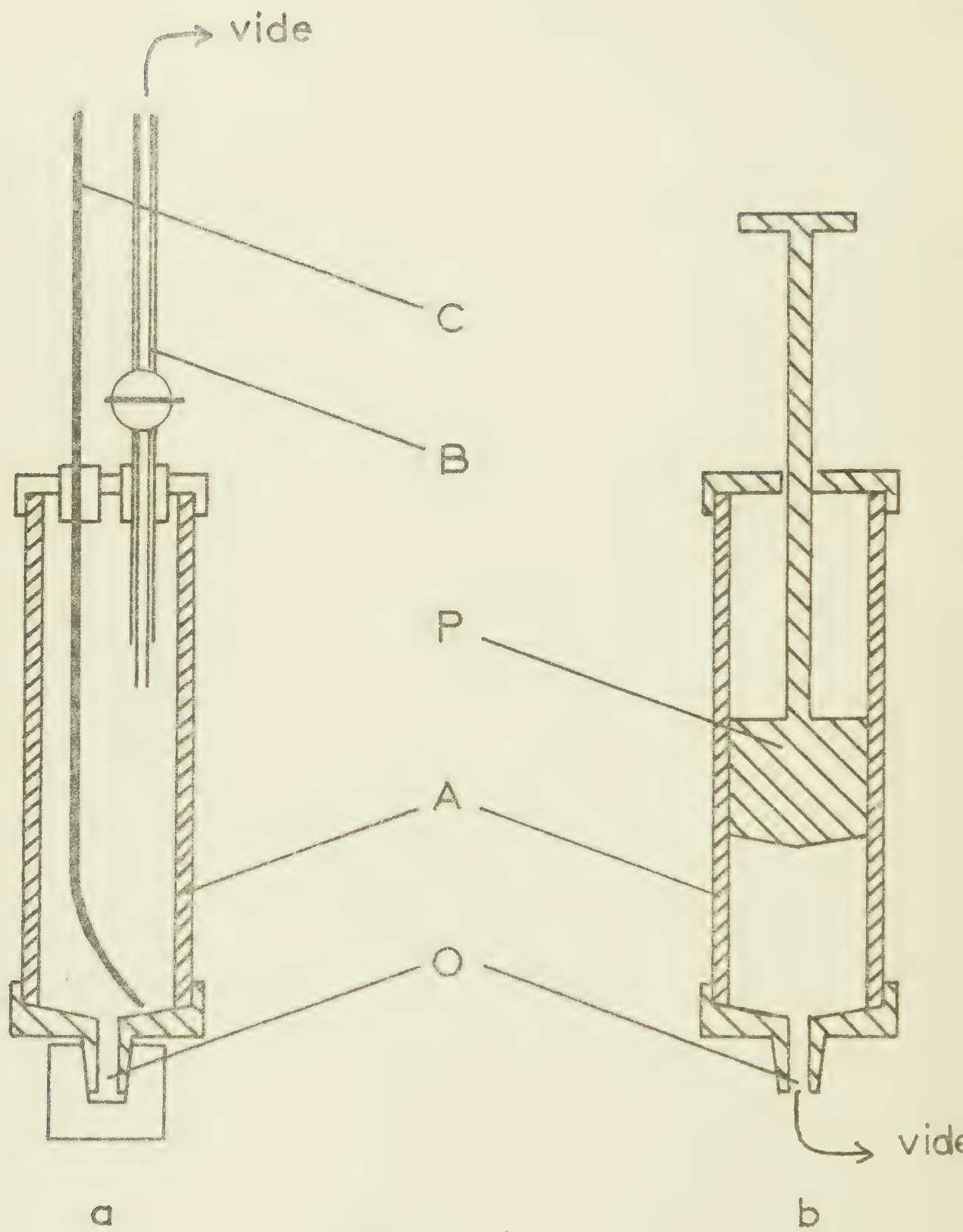


Figure 1

bouché l'orifice O et déposé au fond de la seringue une certaine quantité d'amphiphile en poudre, on fait le vide par l'intermédiaire de la burette de manière à dégazer au mieux le savon. La poudre demeurant sous vide, on verse une quantité d'eau calculée et mesurée approximativement à l'aide des graduations de la burette et l'on dégaze une deuxième fois le mélange obtenu. Précisons que pour éviter qu'une trop grosse évaporation de l'eau vienne modifier la composition du mélange nous avons pris soin de ne jamais laisser la seringue en communication directe avec la pompe à vide durant plus de trois minutes. Une légère évaporation est néanmoins inévitable, aussi faut-il déterminer la concentration précise des échantillons par extrait sec après les mesures.

Le robinet de la burette étant fermé et le vide maintenu dans la seringue, on malaxe longuement l'échantillon au moyen de la tige C de manière à obtenir une pâte homogène que l'on dépose ensuite contre les parois de la seringue pour dégager l'orifice O. On introduit enfin l'air dans la seringue, en procédant très doucement pour éviter les projections de gel et la formation de bulles d'air dans le système.

Cette première étape franchie, on remplace le dispositif a par un piston P en acier inoxydable (cf dispositif b) qui sert à comprimer le gel au fond de la seringue pendant qu'on fait le vide par O. L'orifice de la seringue est alors rebouché et l'ensemble est porté à la température de 70°C où il est maintenu pendant une douzaine d'heures. Au terme de cette deuxième étape, l'échantillon acquiert une bonne homogénéité en concentration et, comprimé au fond de la seringue, il se présente sous forme d'un gel translucide exempt de toute bulle d'air ; il suffira dès lors de l'extruder avec précaution dans les cellules de mesure.

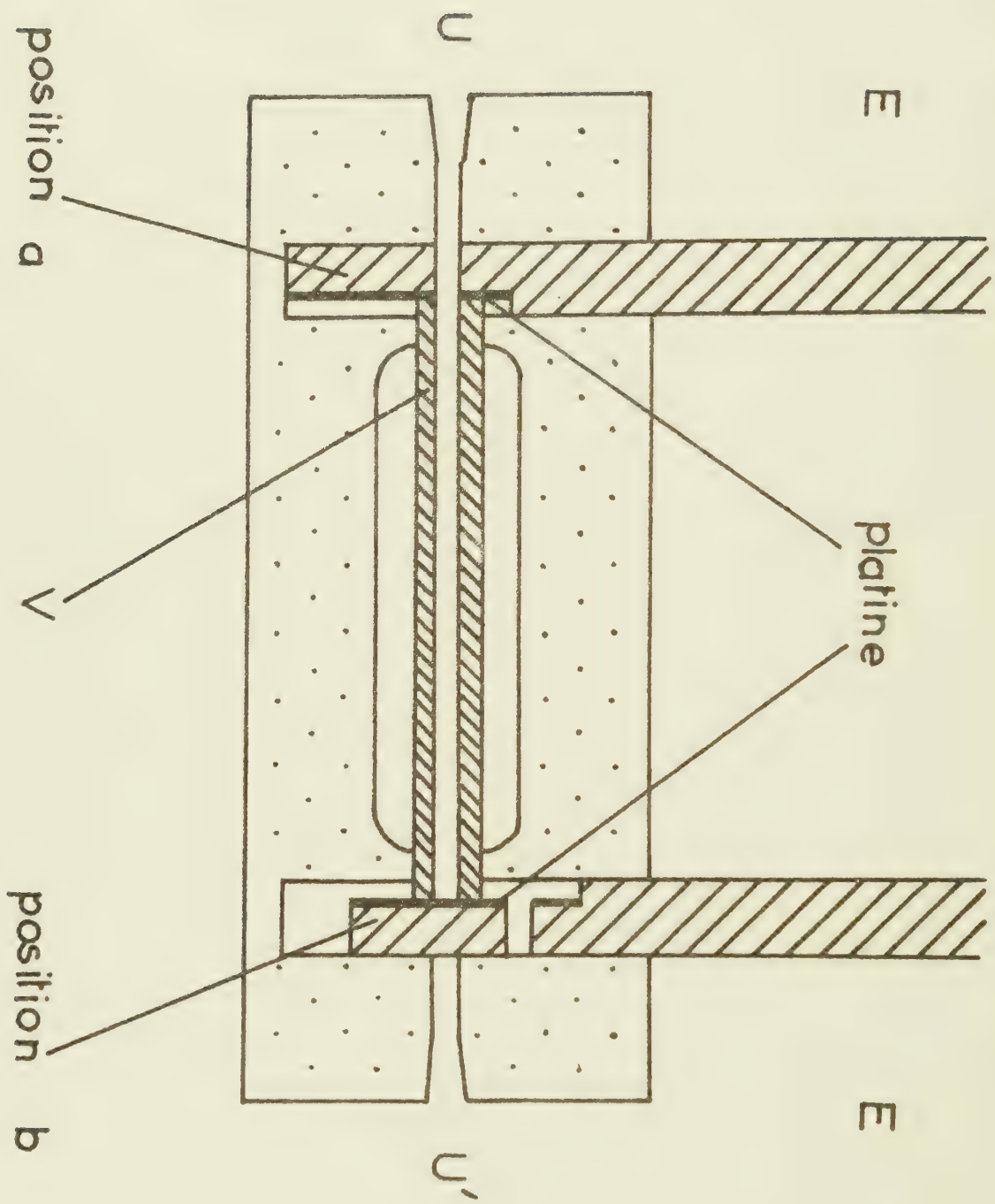


Figure 11

3. Technique de mesure des conductivités

La difficulté que nous avons rencontrée à ce niveau réside dans la conception de cellules adaptées à des systèmes se présentant sous forme de gels.

Cellule de mesure de la conductivité des gels

Des essais préliminaires nous ayant montré que la conductivité des gels dont nous entreprenions l'étude est très élevée, notre cellule de mesure devait être conçue de telle sorte que, remplie, sa résistance soit suffisamment grande pour être mesurée sans user des quantités importantes d'échantillons. Il fallait donc que la distance des électrodes fut grande vis à vis de leur surface une telle conception présentant en outre l'avantage de réduire les perturbations dues à la polarisation des électrodes souvent importantes dans un tel domaine de conductivité.

Représentée sur la figure II, notre cellule de mesure comprend un tube de verre calibré (V) d'environ 2,3 mm de diamètre intérieur et de 6 cm de long, limité à ses extrémités par des électrodes en platine soudées sur des supports cylindriques en laiton (E). L'ensemble est encastré dans un gros cylindre de téflon portant une ouverture qui permet de contrôler si le remplissage du tube est correct et d'assurer une thermostatisation plus efficace de l'échantillon. Quand les deux cylindres portant les électrodes de platine sont dans la position a, on peut remplir la cellule directement en appliquant en U l'extrémité de la seringue contenant l'échantillon homogénéisé ; le tube V ayant un diamètre légèrement inférieur à celui du gel en extrusion, ce dernier traverse alors tout le système jusqu' en U' sans rupture ni formation de cavités d'air. Quand on relève les électrodes pour les amener en la position b, on coupe l'étroit cylindre de gel qui vient ainsi au contact des électrodes. En bouchant à l'aide de vis les orifices U et U', on rend la cellule suffisamment étanche pour être plongée dans un bain de thermostatisation.

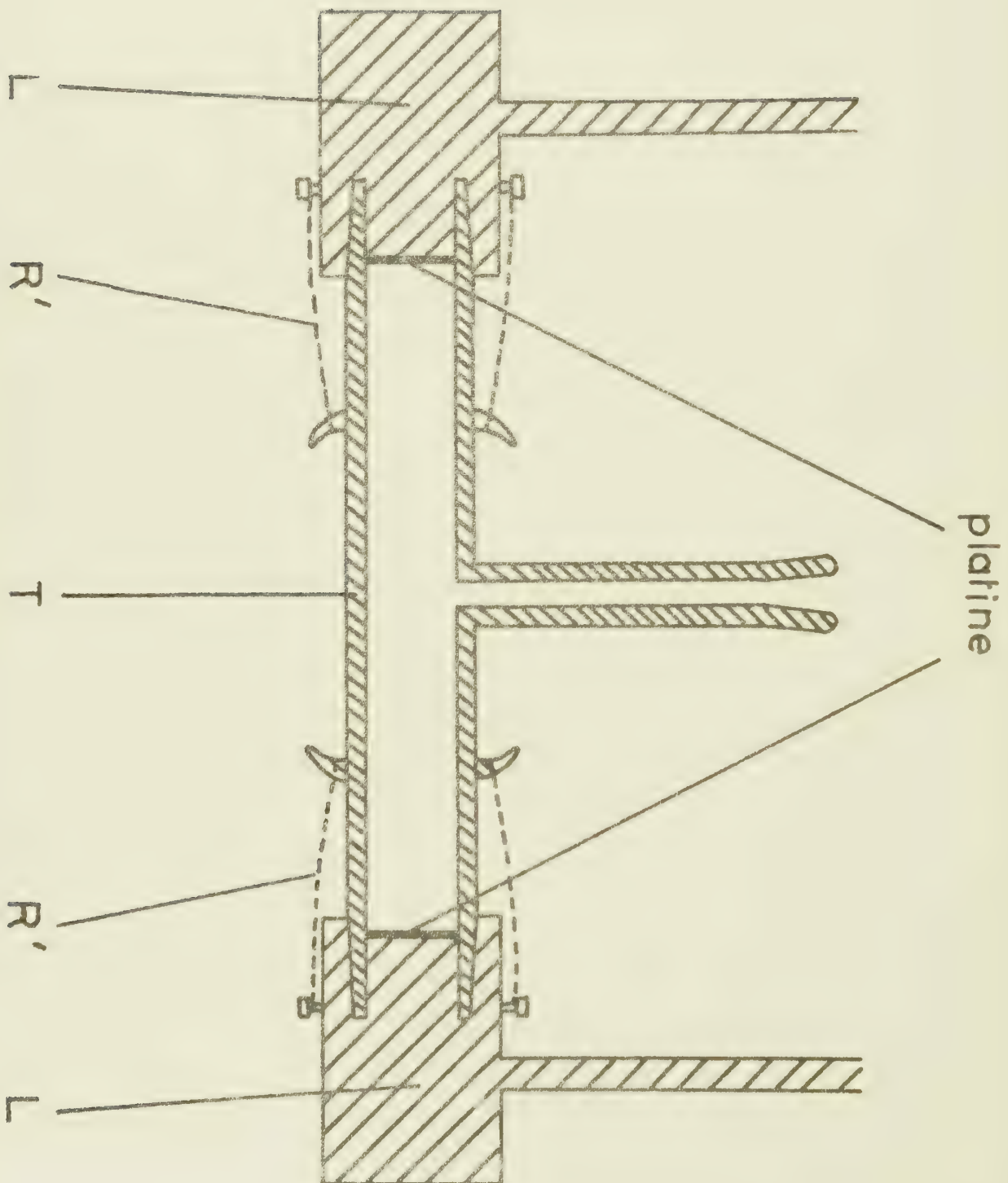


Figure. III

Cellule de mesure de la conductivité de solutions micellaires

Dans la première partie de notre travail expérimental, nous avons effectué quelques mesures de conductivité sur des solutions micellaires considérées dans un domaine étendu de concentration et de conductivité. Comme il est facile de le constater sur la figure II la cellule que nous avons utilisée à cet effet est de conception classique. En employant des tubes de longueur variée, on peut modifier la constante géométrique de la cellule. Pour ce travail, nous nous sommes servis de tubes correspondant à des distances entre électrodes de 2 et de 4 cm environ, le diamètre des électrodes étant de 1 cm. Les parties en laiton qui supportent les électrodes en platine sont ajustées sur les rodages extérieurs du tube ; on peut aussi assurer l'étanchéité de la cellule à l'aide des ressorts R'.

Appareillage électrique

Nous avons effectué l'essentiel de nos mesures de conductivité au moyen d'un pont Wayne Kerr utilisable dans une gamme de fréquences s'étendant de 15 kc/s à 5 Mc/s et alimenté sous une tension de 1 volt par un générateur Métrix (Universel 931). Ce pont permet la mesure de résistances comprises entre 10Ω et $10^5\Omega$ avec une précision de 1 %. Il permet également de compenser une éventuelle capacité de l'échantillon tant que cette dernière n'excède pas $2,2\mu F$. L'équilibre du pont était vérifiée grâce à un récepteur radio H R0.60 National utilisé en détecteur de zéro.

Durant les mesures, la température des échantillons était maintenue constante avec une précision de l'ordre du vingtième de degré, grâce à un thermostat à huile de silicone.

Etalonnage des cellules

Nous nous sommes assurés en premier lieu que nos mesures ne pouvaient être perturbées par un effet de polarisation des électrodes. Nous avons étudié la variation avec la fréquence de la

résistance de toutes nos cellules remplies d'une solution normale de chlorure de potassium dont la conductivité est équivalente à celle de nos échantillons les plus conducteurs. Nous avons ainsi constaté que si elle croît quand la fréquence diminue, la résistance demeure constante au-dessus d'un seuil de fréquence qui se situe aux environs de 100 kc/s. C'est pourquoi nous avons choisi pour effectuer nos étalonnages la fréquence de 500 kc/s qui est suffisamment élevée pour être située bien en dehors du domaine où se font sentir les phénomènes de polarisation sans rendre les mesures trop délicates.

On sait que la résistance R d'une cellule remplie d'une solution de conductivité comme K est $R = C/K$ où C est la constante de la cellule qui tient compte de sa géométrie. Dans le cas des cellules que nous avons utilisées, C ne dépend que de la surface de électrodes S et de leur distance L et s'écrit $C = L/S$. Comme il est difficile de connaître avec précision les dimensions de la cellule, on préfère généralement les étalonner à l'aide de solutions d'électrolytes de conductivités connues et de déterminer ainsi la constante C .

Nous avons utilisé comme solutions étalon trois solutions aqueuses de chlorure de potassium normale, décijnormale et centinormale dont les conductivités spécifiques sont bien connues dans un grand domaine de température.

Nous avons ainsi trouvé que pour les cellules destinées à l'étude des solutions micellaires, C est égale à $3,915 \text{ cm}^{-1}$ ou de $2,073 \text{ cm}^{-1}$ selon que l'on a affaire à la cellule dont la distance entre électrodes est de 4 ou de 2 cm.

Pour étalonner la cellule destinée à l'étude des gels mésomorphes, nous avons procédé différemment. Nous avons utilisé des solutions de lauryl sulfate de sodium contenant entre 30 et 40 % d'amphiphile, dont la viscosité est assez basse pour permettre l'utilisation des cellules pour solutions micellaires et en même temps suffisamment élevée pour que le remplissage de la cellule pour gels soit possible. Nous avons ainsi mesuré la résistance de toutes nos

cellules remplies avec une même solution et, par comparaison, nous avons déterminé la constante de la cellule pour gels $C = 126,7 \text{ cm}^{-1}$.

Il est utile de préciser que ces étalonnages ont été effectués à diverses températures de manière à s'assurer que les valeurs de constantes obtenues étaient utilisables dans tout le domaine de température que nous avons couvert, de 25 à 86°C.

Mesure de conductivité des gels

Toutes nos mesures de conductivité ont été effectuées à la fréquence de 500 kc/s, fréquence à laquelle nous nous étions assurés précédemment qu'il n'existait pas de phénomènes parasites dus à la polarisation des électrodes, dans le cas de solutions d'électrolytes normales. Nous avons vérifié de même que les gels de savon présentaient une conductivité constante entre 5 kc/s environ et 1 Mc/s. En outre, une série de mesures effectuées sur des cellules, caractérisées par des distances entre électrodes différentes nous a permis de montrer, qu'à la fréquence utilisée pour nos mesures, la résistance des gels est bien proportionnelle à cette distance L . Il est connu que la polarisation des électrodes modifie la loi de variation de la résistance avec la longueur de la cellule. Il paraît dès lors certain que nos mesures de résistances reflètent bien la conductivité des systèmes étudiés.

Compte tenu de la nature très particulière des milieux colloïdaux où la conductivité s'effectue dans des domaines à l'échelle moléculaire, il nous a paru indispensable de vérifier que la loi d'Ohm restait applicable. Il nous a suffi pour cela de constater expérimentalement que la résistance de quelques échantillons de gels ne variait pas quand on appliquait aux bornes de la cellule des potentiels électriques allant de 0,1 à 20 volts, suivant les limites de notre appareillage électrique.

Les mesures électriques deviennent rapidement délicates dès que la fréquence dépasse une dizaine de kc/s et il ne faut pas

omettre d'éviter dans le montage électrique tout contact douteux créant des capacités parasites d'autant plus importantes que la fréquence est plus élevée. C'est pourquoi nous avons pris soin de relier par des barres de laiton très rigides les cellules au pont de mesure. Celui-ci permet d'ailleurs, par un équilibrage préliminaire, d'éliminer les causes d'erreurs inévitables dues aux différentes connexions.

L'ensemble de ces mesures nous a permis d'obtenir des résultats parfaitement reproductibles et nous pouvons estimer à 2 % environ la précision de nos mesures.

4. Technique de mesure du coefficient de self diffusion

Nous avons employé, pour la mesure des coefficients de self diffusion une méthode décrite et utilisée par Berne et Weill⁽⁶⁾ dans le cas des gels agar-agar. Le principe consiste à faire diffuser à l'intérieur du gel contenu dans un tube de longueur importante vis à vis de sa section des solutions de sels dont l'un des éléments est radioactif et de contrôler à un temps donné la distribution de celui-ci dans le système. Pour ce faire, on découpe le cylindre de gel en petites portions dont on mesure le contenu radioactif et l'on détermine aisément, comme nous l'indiquerons plus loin, à partir de ces mesures et grâce à la connaissance des lois générales de la diffusion, le coefficient de diffusion du traceur radioactif. Ces mesures ayant été entreprises dans le but de déterminer la mobilité du cation des molécules de savon ; nous avons utilisé des solutions de chlorures alcalins dont la cation marqué était de même nature que le cation des amphiphiles. Du point de vue expérimental, il s'agit en premier lieu d'introduire dans un tube une certaine quantité de gel et de déposer à son extrémité supérieure une goutte de solution radioactive. Dans une seconde étape, il faut procéder au découpage du gel ainsi formé. Bien que ce mode opératoire paraisse très simple, il faut prendre quelques précautions indispensables. La hauteur de la

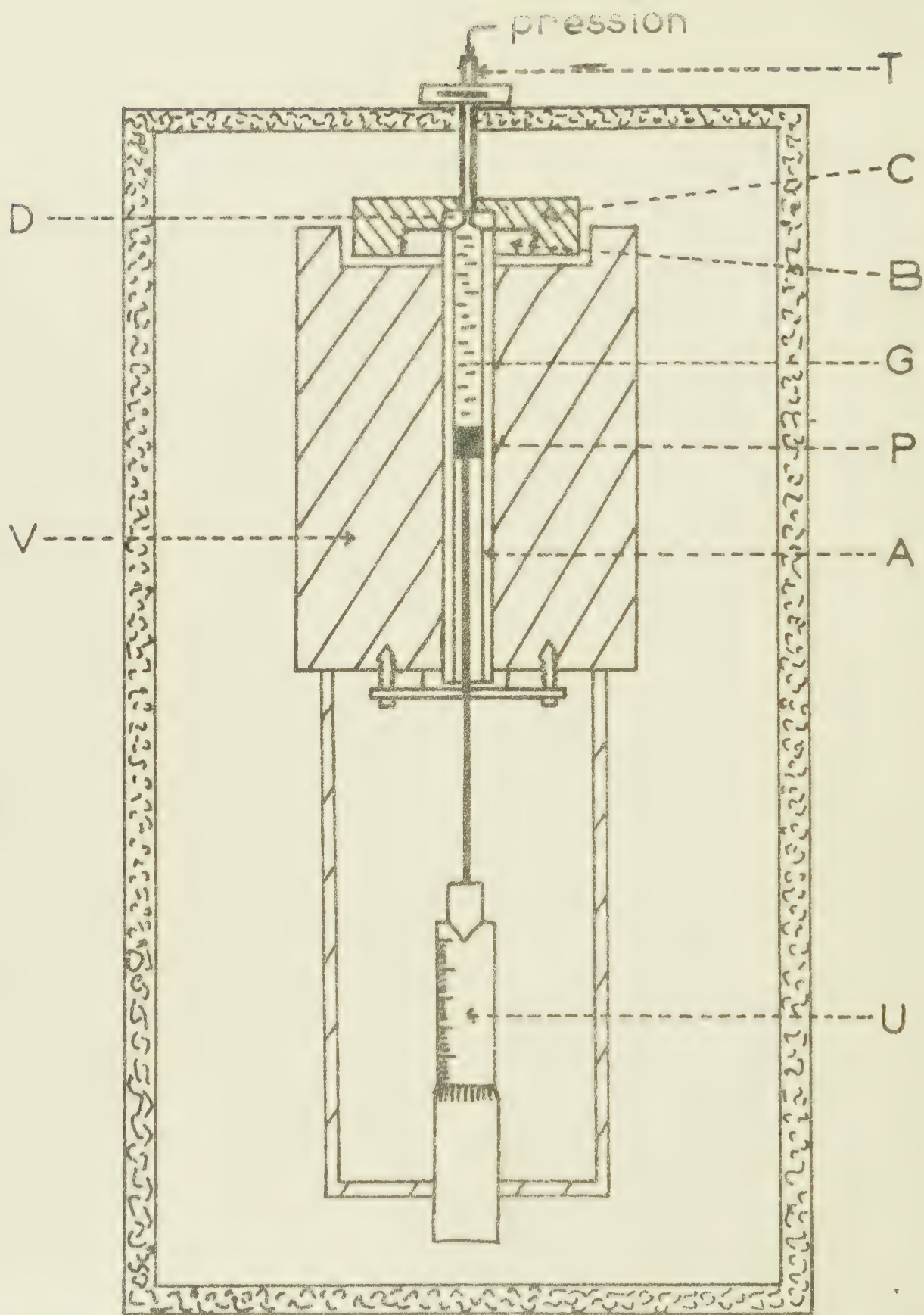


Figure IV

colonne de gel doit rester rigoureusement constante tout au long de la diffusion et le volume occupé par une portion de gel ne doit pas varier au cours du découpage. Nous voyons que ces conditions sont d'autant plus difficiles à respecter que la température choisie pour la diffusion sera plus élevée. D'autre part, des difficultés supplémentaires apparaissent dans le cas des gels de savon, qui peuvent cristalliser à des températures peu inférieures à la température de mesure. Ces diverses remarques expliquent que nous ayons conçu un appareillage adapté à nos systèmes particuliers.

Cellule de mesure du coefficient de self diffusion

Contrairement à une cellule de mesure de conductivité, où le gel peut-être enfermé entre deux électrodes sans qu'il puisse se dilater, la cellule de mesure du coefficient de diffusion doit laisser parfaitement libre de tout contact une des surfaces du gel sur laquelle on dépose la solution de traceur radioactif. Aussi loin que l'on puisse pousser le dégazage de l'eau et du savon par les méthodes que nous avons utilisées au cours de la préparation des gels, on ne peut empêcher que certaines quantités de gaz restent dissoutes dans l'eau et se dégagent progressivement, en formant des bulles à une température aussi élevée que 86°C, tant que le gel n'est pas maintenu à un volume fixe. Nous avons pensé qu'une bonne solution à ce problème consistait à appliquer une pression d'azote sur le cylindre de gel suffisante pour forcer les gaz à rester en solution.

La cellule de diffusion elle même est un simple tube de verre calibré (A) (figure IV) de 0,5 cm de diamètre intérieur et de 8 cm de longueur, qui contient le gel au cours de la diffusion. Autour de son extrémité supérieure, est collé un anneau d'acier inoxydable (B) sur lequel il est possible de visser un bonchon (C). Celui-ci est à la fois destiné à assurer l'étanchéité de la cellule et permettre l'application sur le gel de la pression de deux kgs d'azote. A cet effet, il est muni intérieurement d'un joint de téflon (D) conçu de

telle manière qu'il assure l'étanchéité du tube en s'appliquant contre ses parois rodées tout en laissant libre la surface du gel. En outre, un petit trou de $1/10$ de mm de diamètre percé en son centre permet d'établir la pression d'azote sans que la surface du gel risque de se dessécher. L'azote est introduit par l'intermédiaire d'un tube métallique souple (T) soudé sur la partie C. Le dispositif E permet de fixer dans une épaisse enceinte calorifugeante V, le tube A. A l'intérieur de celui-ci se déplace un piston (P) qui sert à extruder le gel après un certain temps de diffusion et qui est relié à une vis micrométrique permettant de mesurer ses déplacements.

L'ensemble de cet appareillage est placé au cours de la diffusion dans un thermostat à air dont la température peut-être fixée au $1/10^{\text{ème}}$ de degré près.

Mode opératoire

La détermination du coefficient de diffusion procède par plusieurs étapes dont la première est la mise en route de la diffusion.

Le gel, préparé dans la seringue précédemment décrite (figure I) mais munie d'un orifice O d'un diamètre légèrement supérieur à 0,5 cm, est introduit à chaud dans la cellule de diffusion préalablement chauffée. Après avoir appliqué la pression d'azote, on laisse le tout à 86°C un temps suffisant pour que le gel ait atteint son équilibre et que son volume ne soit plus susceptible de se modifier. On peut ensuite déposer la goutte de solution radioactive pour commencer la diffusion. Pour cela, il faut extruder à l'aide de la vis micrométrique la colonne de gel sur une longueur de 1 mm environ et la découper au ras du tube avec un fil d'acier d'un $1/10^{\text{ème}}$ de mm. Le gel présente alors une surface parfaitement plane sur laquelle on étale au mieux $1/2$ microlitre de solution. C'est le moment précis qui correspond à $t = 0$ marquant le début de la diffusion. L'appareillage est alors soigneusement refermé, la pression appliquée à nouveau et l'ensemble porté à 86°C . Précisons que ces opérations

doivent être effectuées avec une grande rapidité, de manière à éviter que le gel, à sa surface supérieure ne se dessèche ou ne cristallise sous forme de coagel.

Au bout d'un temps qui varie avec la valeur du coefficient de diffusion, on arrête la diffusion pour procéder au découpage du gel. A l'aide de la vis micrométrique, on extrude du tube de diffusion des tranches de gel d'épaisseur variant entre 2 et 3 mm que l'on découpe soigneusement au ras du tube. Après découpage de chaque portion, on note l'indication donnée par les graduations de la vis micrométrique, qui correspond à la distance de la partie inférieure de chacune des tranches au sommet du gel quand il est contenu dans le tube.

Un temps intermédiaire entre le début et la fin du découpage a été choisi pour indiquer la fin de la diffusion. La durée moyenne de cette opération est de l'ordre de 10 minutes.

Les portions de gel issues du découpage sont introduites dans des tubes numérotés et soigneusement débarassés de toute trace radioactive, et on les porte dans une étuve de manière à évaporer l'eau du mélange. On peut ensuite les peser et vérifier ainsi à la fois de découpage et l'homogénéité du gel le long du tube. Dans une dernière étape, on analyse la quantité de traceur radioactif que contient chacune d'elles par l'intermédiaire d'un compteur à scintillation.

Calcul du coefficient de diffusion

La résolution de la loi de Fick s'écrit sous la forme de l'équation suivante ⁽⁷⁾ :

$$C = \frac{M}{(\pi D_m t)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4D_m t}}$$

$$Z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

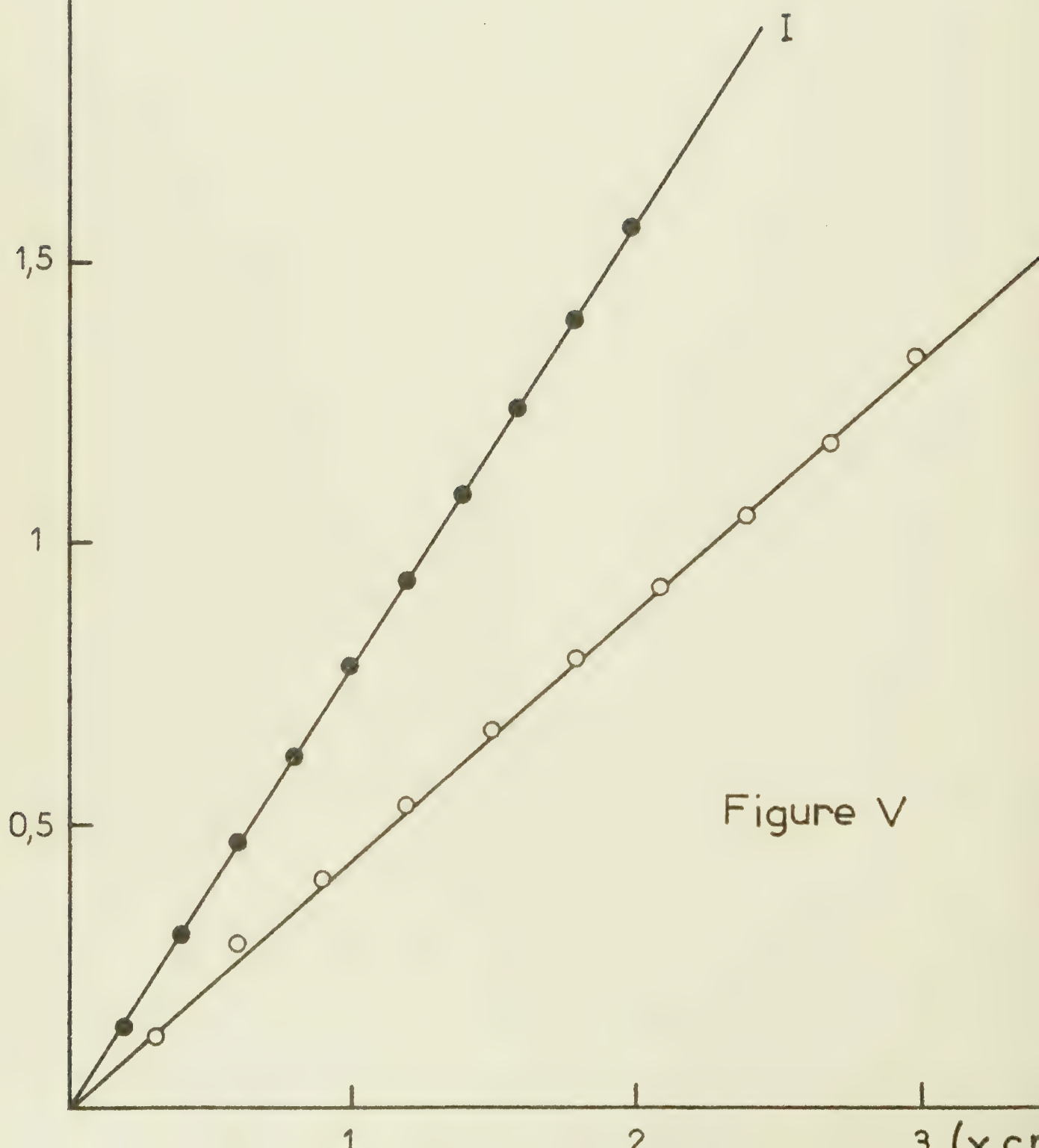


Figure V

qui permet de relier la concentration C en traceur radioactif à une distance x du sommet du gel et au temps t à la quantité totale de traceur M déposée sur le gel au temps $t = 0$, d'une part et au coefficient de self diffusion D_M .

Les mesures expérimentales ne nous fournissent pas la concentration C mais nous permettent de déterminer la quantité totale de matière radioactive, Δm contenue dans une colonne de gel de hauteur x car c'est simplement la somme des contenus radioactifs des différentes portions de gel comprises entre le sommet de la colonne et la distance x .

On peut écrire :

$$\frac{\Delta m}{M} = \int_0^x \frac{1}{(\pi D_M t)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4 D_M t}} dx = \int_0^x C dx = \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{D_M t}}$$

avec $\operatorname{erf} z = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z e^{-y^2} dy$

Finalement, on déduit la valeur du coefficient de diffusion de la connaissance de $\frac{2}{\pi^{1/2} \sqrt{D_M t}}$ que l'on détermine, à partir de $\frac{\Delta m}{M}$ à l'aide des tables qui donnent la fonction $\operatorname{erf}(z)$ quand l'on connaît z .

Sur la figure V, on a porté les valeurs expérimentales de $\frac{x}{2 \sqrt{D_M t}}$ en fonction de x pour un même système myristate de césium à 50,2 % de savon mais pour deux durées de diffusion différentes, 4 heures et 12 heures. Les droites que nous obtenons ainsi montrent que nos systèmes obéissent parfaitement à la loi de Fick. On peut évaluer à 4 % l'erreur commise sur le coefficient de diffusion.

Les activités que nous avons utilisées pour chaque expérience étaient de l'ordre de 0,1 microcurie et le temps a toujours été choisi de façon à pouvoir considérer que la diffusion s'effectue dans un milieu semi-infini.

Nous avons utilisé comme traceur radioactif le césium 134 dont la période est de l'ordre de deux ans. De cette manière, on peut être assuré que l'activité radioactive des solutions utilisées ne varie que de quantités négligeables au cours d'une même diffusion.

CHAPITRE II

Résultats expérimentaux

Nous consacrons ce chapitre à l'exposé de tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus ainsi qu'aux conclusions préliminaires qu'ils permettent de dégager.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction de notre mémoire, nous avons, en tout premier lieu voulu étudier les phénomènes de transport ionique dans des domaines de concentration et température suffisamment étendus pour mettre en évidence l'influence des différentes phases et structures. Pour le grand intérêt qu'elles présentent ainsi que l'ampleur des travaux déjà réalisés sur ces phases du point de vue structural, nous avons dirigé notre étude sur les cas des deux structures mésomorphes essentielles, la structure lamellaire et la structure cylindrique. Considérons successivement les différents points de notre travail expérimental.

A. Mise en évidence de l'influence de la structure

1. Variation de la conductivité spécifique de système savon-eau avec la concentration

Nous avons considéré le cas de deux systèmes à une température de 50°C et avons étudié la variation de la conductivité spécifique déterminée à partir des résistances mesurées et de la constante de la cellule, quand on fait varier la teneur en eau.

0,2

ab = A phase micellaire

bc = B phase médiane

de = C ph. intermédiaire

fg = D phase lisse

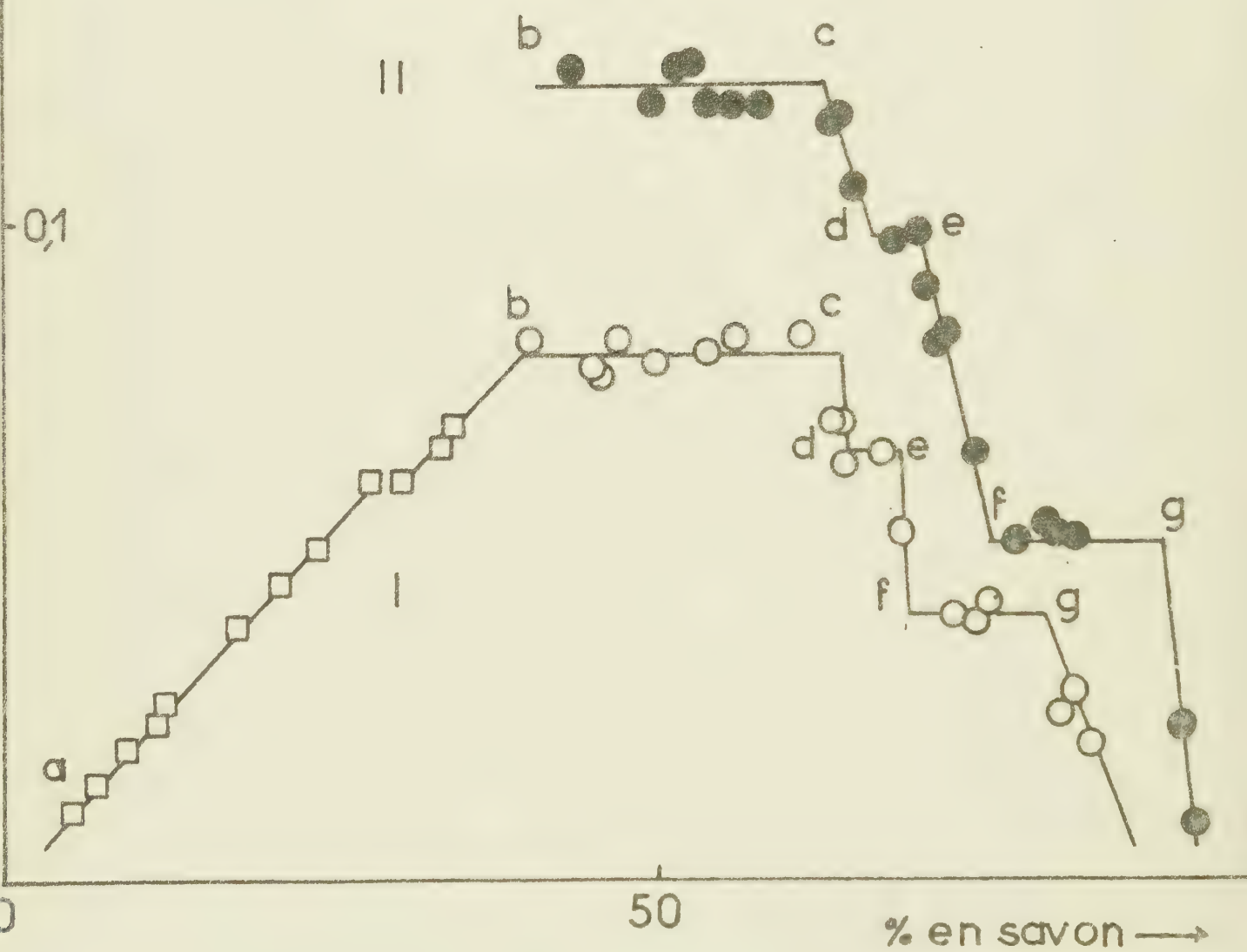
 $\uparrow K_m$
 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$


Figure VI

Deux amphiphiles ont été ainsi étudiés, le lauryl sulfate de sodium $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$, et le laurate de potassium $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOK}$. Aux températures voisines de 50°C ces amphiphiles se présentent dans l'ordre de leur concentration croissante (figure VI), sous forme d'abord d'une solution micellaire (ab), ensuite de trois phases mésomorphes qui sont successivement la phase médiane (bc), une phase intermédiaire (cd), une phase lamellaire (de) et enfin une poudre microcristalline. Ces formes sont stables dans des domaines de concentration bien définis séparés par des zones de démixtion.

La courbe de la figure VI illustre le cas du système lauryl sulfate de sodium-eau. On constate que cette courbe présente différentes cassures et paliers et que l'on retrouve les régions de structures que nous venons d'indiquer. Considérons le cas de la structure micellaire (I), sa conductivité spécifique augmente quasi linéairement jusqu'à 39 % en savon ; sa croissance est pourtant interrompue, aux environs de 28 % par un étroit palier qui semble correspondre à la transition entre deux formes de micelles, sphères et batonnets.

Dans le cas des phases mésomorphes, il faut remarquer l'existence de paliers caractérisant chaque forme de structure. On peut, en particulier, constater que la conductivité spécifique demeure constante tant que le système se présente sous une forme de structure déterminée. Au contraire dans les étroits domaines qui séparent deux paliers et qui correspondent à des systèmes en démixtion entre deux structures, la conductivité diminue très rapidement.

La courbe II, relative au système laurate de potassium-eau appelle les mêmes remarques.

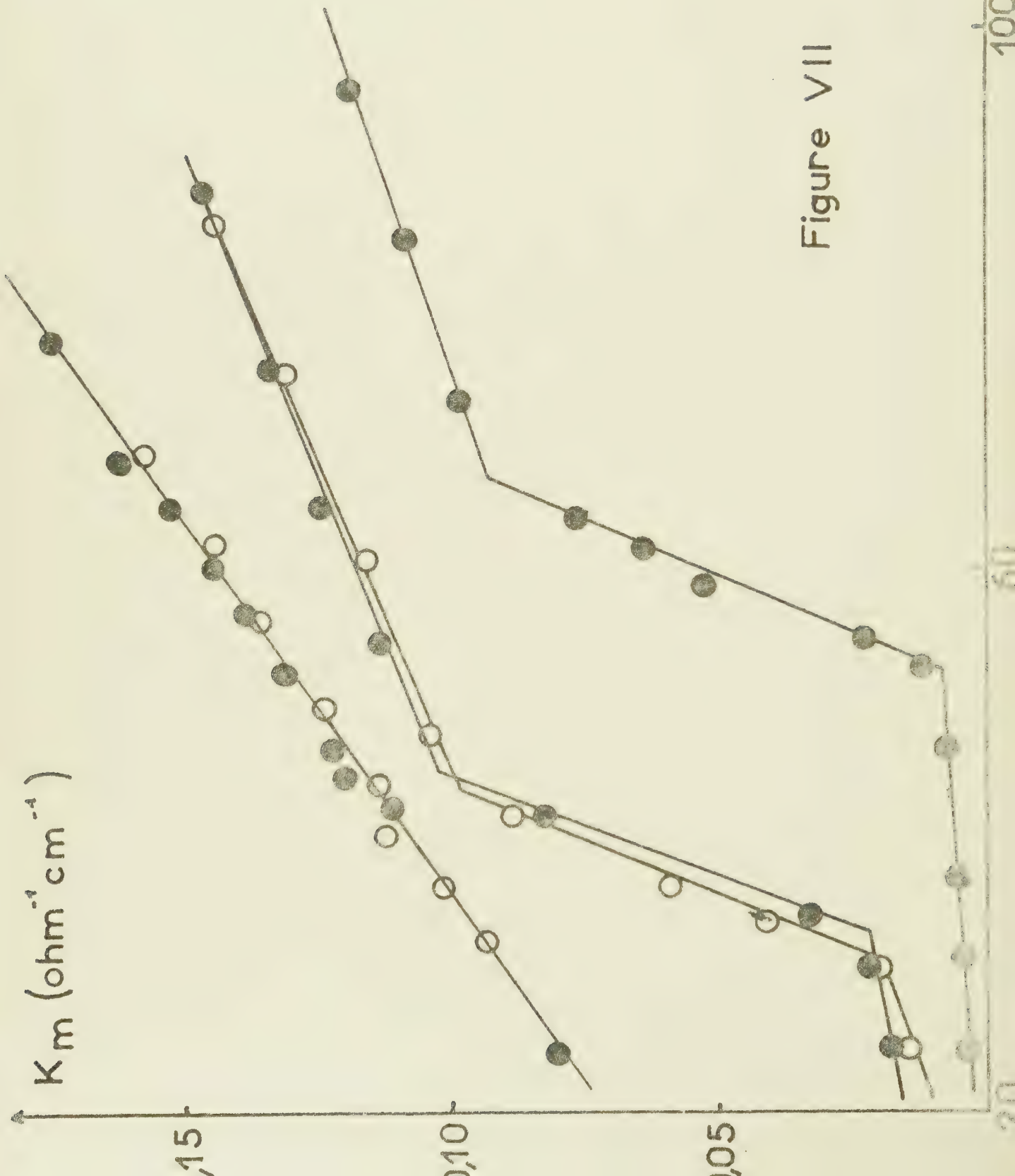


Figure VII

Variation de la conductivité spécifique avec la température

Les résultats précédents mettent en évidence le rôle prépondérant de la structure sur la conductivité spécifique mesurée des systèmes savon-eau. Il était intéressant de retrouver un résultat similaire en changeant non plus la concentration de nos échantillons mais leur température. De nombreux systèmes savon-eau ne présentent une structure de phase mésomorphe qu'à des températures élevées et d'autant plus élevées que la longueur de leur chaîne est plus grande.

C'est ainsi que le stéarate de potassium, par exemple, mélangé à 50 % avec l'eau n'apparaît sous la forme de phase médiane qu'au delà de 60°C environ. En dessous de cette température, il est à l'état de gel.

Nous avons donc étudié quelques échantillons des mélanges stéarate de potassium+eau et palmitate de potassium+eau et nous avons représenté nos résultats sur la figure VII par les courbes (II et III).

On remarque, dans les deux cas, qu'aux basses températures, la conductivité est faible et correspond au domaine d'existence du gel. Les deux cassures de courbes marquent respectivement l'apparition de la démixtion entre gel et phase mésomorphe médiane puis l'apparition de celle-ci.

Pour un mélange tel que le laurate de potassium-eau, pris entre 50 % et 60 % en savon, la conductivité varie linéairement entre les mêmes limites de température, (courbe I, figure VII). On sait, en effet, qu'il se présente sous forme de structure cylindrique dès 25°C et jusqu'à des températures situées bien au delà du domaine que nous avons couvert.

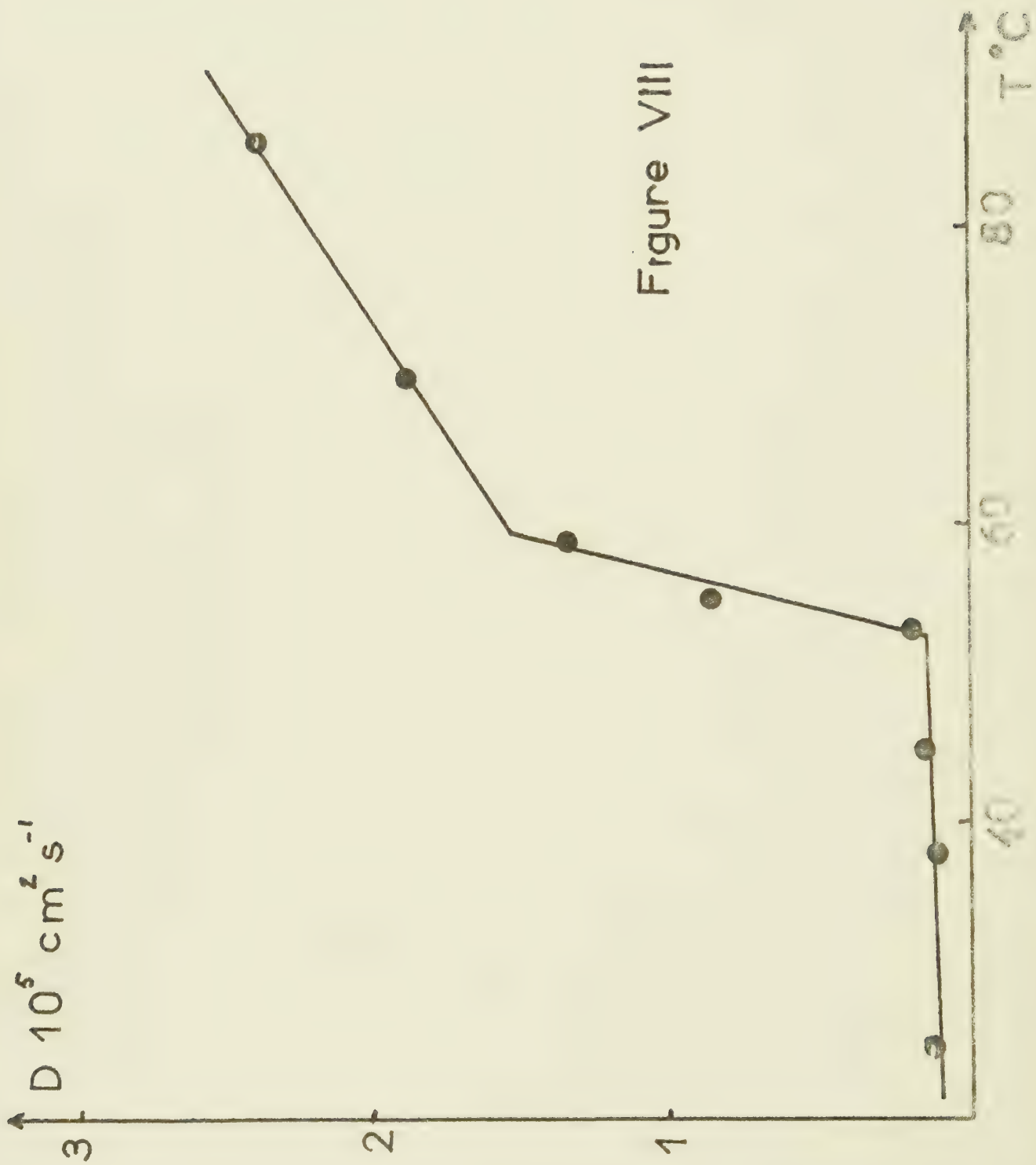


Figure VIII

Variation du coefficient de diffusion D_M avec la température

Pour mettre en évidence l'identité des deux phénomènes de transport, conductivité et diffusion, il nous a paru indispensable d'étudier, au moins dans un cas, l'influence de la structure sur le coefficient de self diffusion.

Il suffisait, pour cela de faire une étude succincte de la variation du coefficient, soit avec la température soit avec la concentration et ceci dans le cas d'un système unique.

Nous avons donc mesuré le coefficient de diffusion D_M du césium 134 dans un système stéarate de césium-eau à 51,7 % de savon, dans un domaine de température s'étendant de 25 à 86°C.

A cette concentration, ce système se comporte comme le stéarate de potassium se présentant sous forme de "gel" en-dessous de 60°C environ et sous forme de phase mésomorphe cylindrique au-dessus.

La courbe de la figure VIII montre que la variation des phénomènes de transport avec la température, est identique qu'il s'agisse de conductivité ou de diffusion, et est toujours liée au changement de structure.

Conclusion

Comme nous l'avions espéré en entreprenant cette étude préliminaire, les résultats que nous avons obtenus mettent en évidence le rôle prépondérant de la structure dans les problèmes de transport dans les systèmes savon-eau. Si l'on peut signaler que la mesure de la conductivité et du coefficient de diffusion permet de déterminer avec une bonne précision les limites des différentes phases, ce n'est pourtant pas la conclusion essentielle que nous dégagerons de cette première étape expérimentale.

Il est en effet beaucoup plus important de remarquer que les mobilités ioniques dans ces milieux constitués par la juxtaposition de parties isolantes et conductrices peut être déterminée

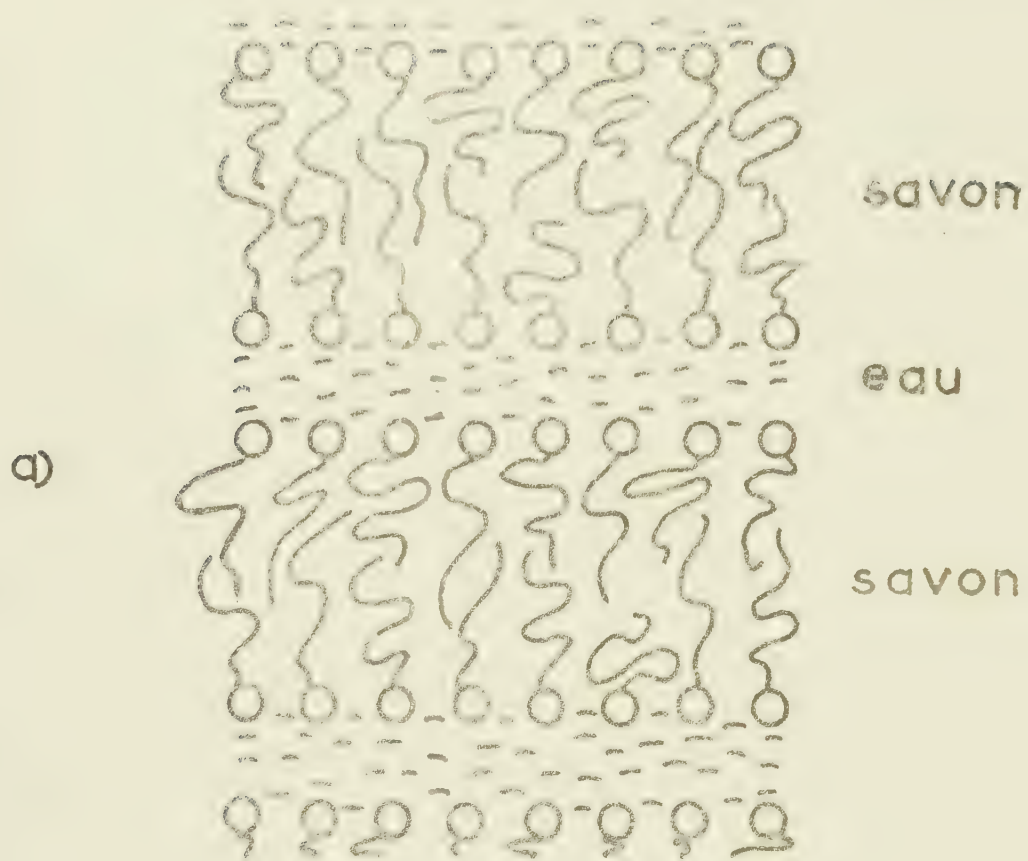


Figure IX

directement à partir de la conductivité spécifique ou du coefficient de diffusion mesuré, et que la variation de ces valeurs expérimentales avec la structure montre qu'il est indispensable à une étude complète des phénomènes de transport de tenir compte de tous les paramètres structuraux.

C'est pourquoi nous nous gardons ici de donner une explication à l'existence, par exemple, de paliers présents dans les courbes conductivité-concentration qui ne représentent pas réellement les variations de la mobilité des ions. En définitive, à l'issue de cette phase préliminaire de notre travail, s'est imposée la nécessité de connaître la variation de la conductivité et du coefficient de diffusion avec un grand nombre de facteurs pour des systèmes présentant tous la même structure.

B. Etude de la conductivité de systèmes présentant la structure lamellaire

Avant d'aborder l'énoncé proprement dit des résultats concernant les systèmes présentant la structure lamellaire mésomorphe, il est bon de rappeler les caractéristiques de ceux-ci.

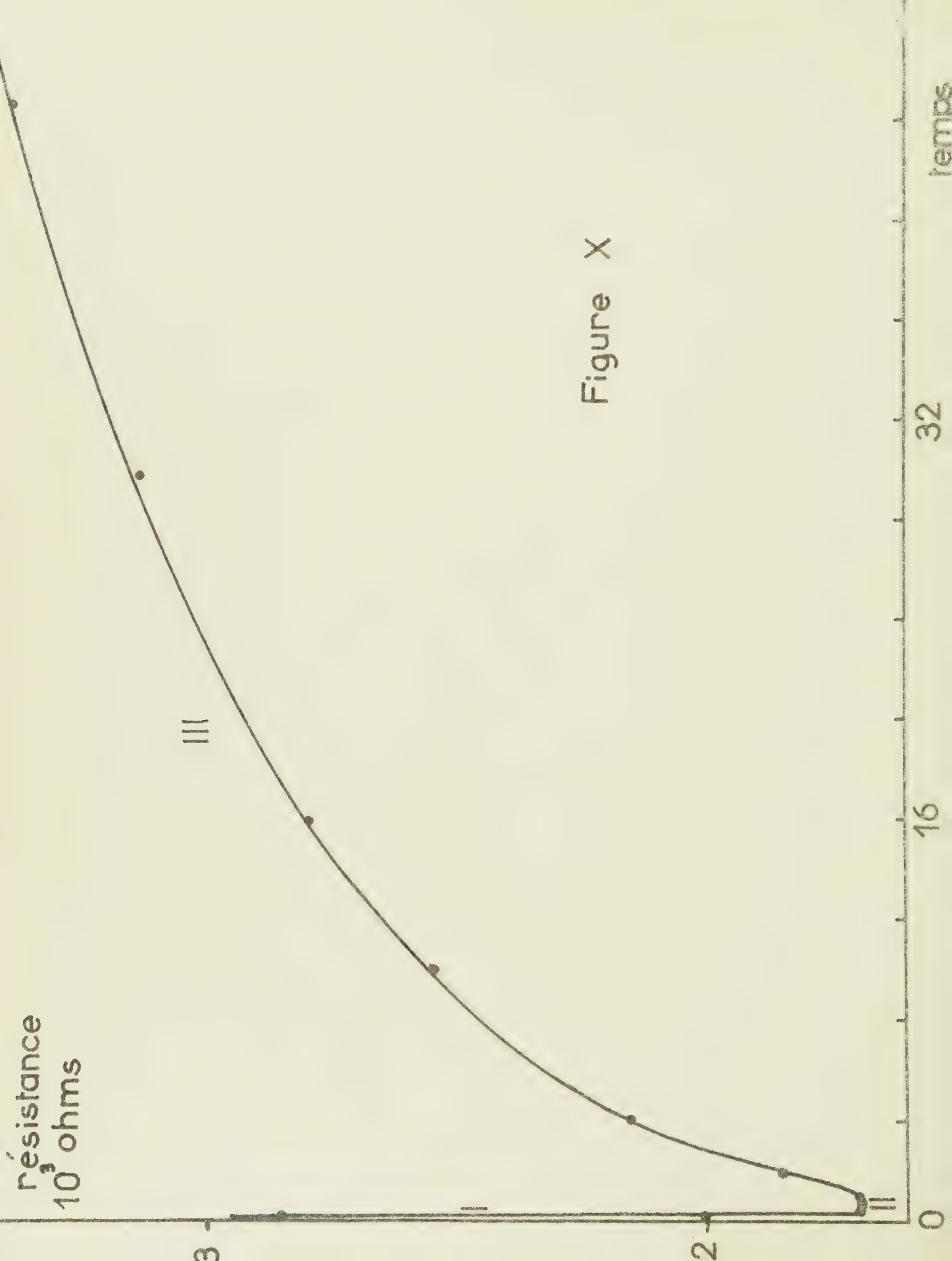
Apparaissant dans un domaine de concentration variant entre 65 et 80 % suivant la température et la nature de l'amphiphile, la structure lamellaire, représentée schématiquement sur la figure IX (a) est constituée par la superposition de couches alternativement paraffiniques et aqueuses. Les molécules de savon sont disposées perpendiculairement au plan des feuilletts et leurs extrémités ioniques plongent dans l'eau du système. Les chaînes paraffiniques sont à l'état liquide. Nous voyons qu'il était séduisant d'étudier les propriétés d'un modèle aussi simple et dont les études structurales avaient permis de déterminer aussi bien les dimensions des lamelles que l'encombrement des molécules de savon au niveau des interfaces. Skoulios et Gallot⁽⁴⁾ ont effectué, il y a quelques années une étude systématique de la variation de ces paramètres

structuraux avec divers facteurs et, pour ce faire se sont placés à la température de 86°C que nous avons adoptée pour effectuer nos expériences.

Nous avons étudié la conductivité de nombreux systèmes présentant la structure lamellaire et comprenant entre 70 et 80 % de savon. Il nous est apparu rapidement qu'il était impossible d'obtenir des résultats reproductibles de la manière dont nous opérons couramment et qui est la suivante : une fois le gel homogénéisé dans la seringue de préparation, nous l'extrudions avant même qu'il n'ait refroidi, dans la cellule de mesure préalablement chauffée à 86°C . Nous faisons alors la mesure en attendant simplement que la résistance ait atteint une valeur stable durant une vingtaine de minutes, considérant cette valeur comme correcte.

Attribuant, en premier lieu, la mauvaise reproductibilité de nos résultats à une homogénéisation incorrecte des gels, nous en avons perfectionné la préparation de la manière suivante. Le gel, une fois préparé et maintenu pendant 24 heures à 86°C était à nouveau mélangé à l'aide d'une spatule, renfermé sous vide dans la seringue et séjournait à nouveau 12 heures à la même température. La même opération était alors effectuée une seconde fois. Sur une série de mesures effectuées à partir de gels ainsi traités, nous avons constaté que l'homogénéisation de nos gels ne pouvait être mise en question et rendue responsable de la mauvaise reproductibilité des résultats.

Il était ensuite possible d'incriminer le mode de remplissage de la cellule. Nous supposons que le gel étant extrudé très rapidement dans le capillaire de mesure à haute température, le système étant donc assez habile, les lamelles de savon s'orientaient parallèlement aux parois par simple friction sur celles-ci. La loi de répartition des orientations dans l'espace étant de la sorte modifiée, il était normal de constater des écarts de conductivité différant suivant la vitesse du remplissage et la nature des systèmes envisagés.

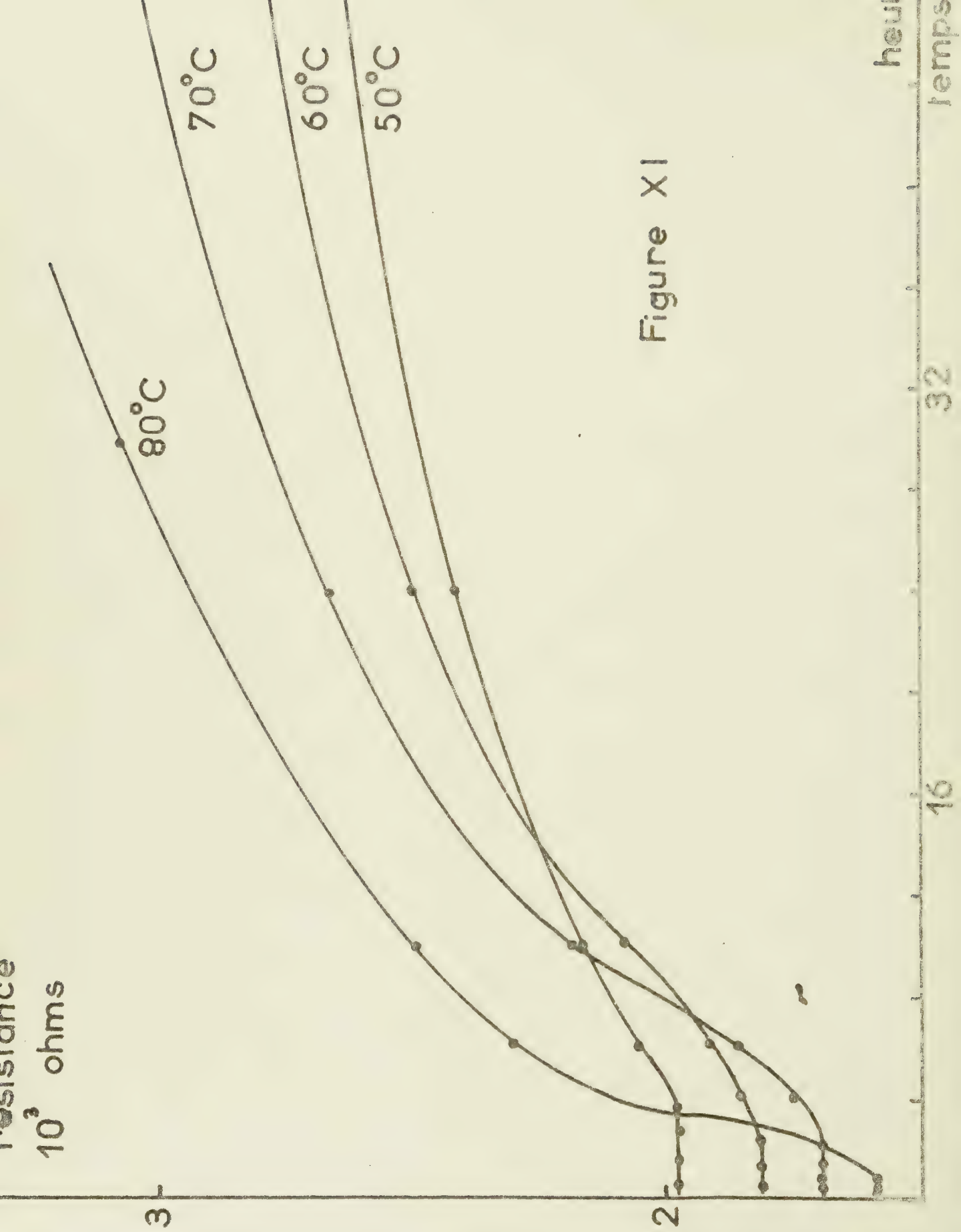


C'est pourquoi, une série de mesures a été effectuée sur des gels qui avaient été introduits à température ordinaire dans la cellule de mesure. Dans ces conditions, les systèmes se présentent sous leur forme coagel qui est plus dure mécaniquement que les phases mésomorphes puisque les molécules de savon y sont cristallisées. Les résultats que nous avons obtenus ne se sont pas montrés plus satisfaisants mais nous avons pourtant constaté que les valeurs de résistance que nous obtenions étaient systématiquement supérieures à celles que nous obtenions avec l'autre méthode de remplissage, faisant apparaître le rôle joué par l'orientation des lamelles au sein du système.

Ces diverses expériences montrant bien que les conditions expérimentales n'étaient pas responsables du manque de reproductibilité des résultats, il était dès lors évident qu'il s'agissait d'une propriété particulière de la structure lamellaire, que nous avons mis en évidence grâce aux séries d'expériences suivantes.

Première série d'expériences

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié la variation avec le temps de la résistance d'échantillons introduits à chaud dans la cellule de mesure et ramenés à la température ordinaire avant d'être plongés dans le bain de thermostatisation réglé à 86°C. On peut ainsi obtenir des courbes analogues à celle que nous avons représentée sur la figure X. Notons en premier lieu que la conductivité des systèmes lamellaires varie au cours du temps et que l'on peut distinguer trois parties dans la courbe cinétique. Dans une première partie qui correspond à la mise en température du gel (I), la résistance diminue pour se stabiliser durant une trentaine de minutes dans une deuxième portion de courbe (II). Au delà de ce palier, nous voyons que le gel devient de moins en moins conducteur et qu'au bout de 48 heures il n'a encore cessé d'évoluer.



Il faut bien remarquer que ce phénomène est tout à fait général dans le cas des structures lamellaires puisqu'il se retrouve aussi bien pour les phases mésomorphes que pour les phases "gel" dont nous avons étudié quelques échantillons. On pouvait toutefois s'étonner d'avoir obtenu à 50°C, dans le cas des systèmes lauryl sulfate de sodium-eau et laurate de potassium-eau (chapitre précédent) des résultats satisfaisants et il était nécessaire de justifier ceux-ci par une étude de l'influence de la température sur la cinétique de variation de la résistance.

2ème série d'expériences

Nous avons renouvelé les expériences précédentes, en plongeant le gel non plus à 86°C mais successivement à 50, 60, 70, 80°C et en utilisant un même mélange de myristate de potassium et d'eau à 74,8 % en savon. Les différentes courbes ainsi obtenues (figure XI) permettent de mettre en évidence l'influence de la température sur le phénomène cinétique. Nous constatons, en effet, que si la variation relative de résistance est d'autant plus faible, au bout d'un temps donné, (48 heures par exemple) que la température est plus basse, au contraire, la longueur des paliers de stabilisation des résistances diminue avec une augmentation de température. A 50°C, la résistance peut conserver une valeur constante, à la précision des mesures près, durant 3 heures environ. On comprend que si l'on effectue les mesures à une température suffisamment basse pour que le phénomène cinétique soit lent, on peut obtenir des résultats à peu près reproductibles, qui suffisent pour mettre en évidence le rôle de la structure, comme nous l'avons fait précédemment mais sur lesquels il pèse une incertitude qui interdit de les utiliser dans la phase d'interprétation de notre travail. En effet les valeurs de résistance du palier de stabilisation correspondent certainement à un faux équilibre résultant d'une part, de la mise en température du gel qui devrait en augmenter la conductivité, et d'autre part du

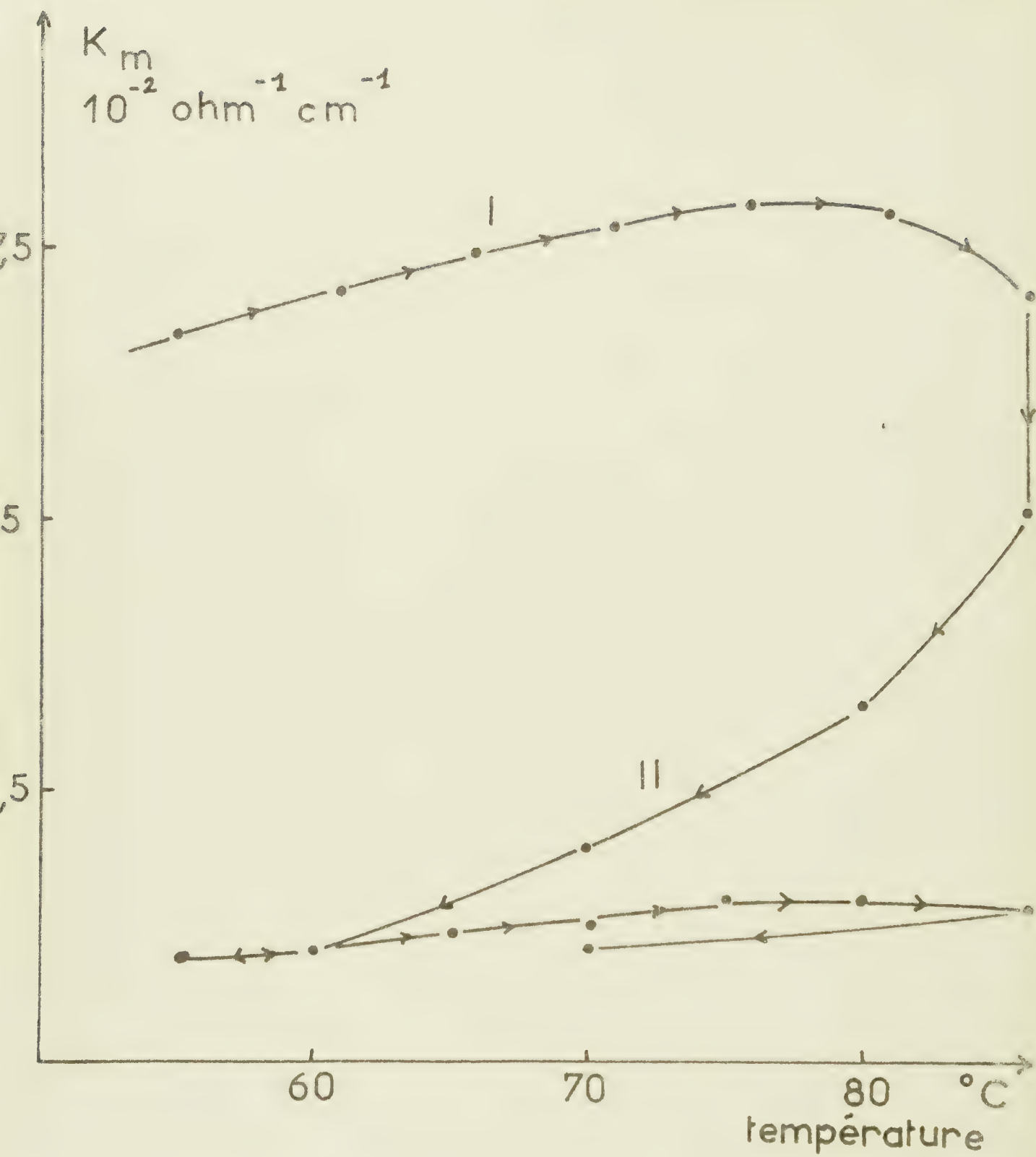


Figure XII

phénomène cinétique qui tend au contraire à diminuer celle-ci.

Afin d'aborder avec le plus de renseignements possibles l'interprétation de l'évolution de la conductivité des gels mésomorphes lamellaires avec le temps, il était indispensable de savoir s'il s'agissait d'un phénomène réversible ou irréversible.

3ème série d'expériences

C'est dans ce but que nous avons établi le type de courbes que nous avons représenté sur la figure XII. Nous l'avons divisée en diverses parties, dont la première correspond à la variation de résistance d'un gel initialement plongé à 50°C, quand on augmente sa température de 5 en 5°C toutes les heures. La fin de cette première étape de notre expérience se situe au point A qui correspond à 86°C, température à laquelle nous avons laissé le gel durant 18 heures (B). Dans la deuxième partie de la courbe, nous voyons, que si l'on diminue la température, les valeurs de résistance obtenues sont bien inférieures à celles de la première portion de courbe. Le même phénomène se retrouve si l'on augmente une nouvelle fois la température et suffit à montrer que l'évolution de la conductivité de nos gels au cours du temps est parfaitement irréversible.

Conclusion

Il n'était plus douteux que les systèmes savon-eau présentant la structure lamellaire sont le siège d'une évolution irréversible dont la cinétique dépend de la température.

Une première question se posait alors : y a-t-il modification de la structure au cours du temps ? Les études par diffraction des RX de nombreux systèmes lamellaires donnent sur ce point une réponse très nette et montrent formellement que leur structure est stable.

Si d'une part, l'on considère l'allure des courbes cinétiques et qu'en outre on attribue l'influence du mode ^{de} remplissage à l'orientation des lamelles par les parois de la cellule, on en vient tout naturellement à examiner le problème de la texture ou encore de la structure macroscopique du milieu. Les gels lamellaires de savon se classant parmi les phases smectiques décrites par Friedel, il est indispensable de faire un résumé des travaux de celui-ci⁽⁸⁾.

Texture des phases smectiques

Il convient essentiellement de distinguer deux sortes de textures, mises en évidence l'une et l'autre par des examens au microscope polarisant :

- 1) une texture homogène
- 2) une texture à coniques focales

La première est généralement obtenue à partir d'un système cristallin, chauffé jusqu'à formation de la phase mésomorphe, c'est à dire à une température légèrement supérieure à celle de la température de transition. La préparation se présente alors sous forme de grandes plages homogènes et biréfringentes, qui ont les mêmes limites que les plages cristallines qu'elles remplacent.

Dans ce cas, on montre que les lamelles de savon se développent suivant des plans limités à des dimensions très grandes par rapport à leur épaisseur et que cette forme de texture n'est autre que la forme cristalline.

Supposons que l'on maintienne un certain temps cette préparation à la même température, on la voit évoluer et être progressivement envahie par la structure à coniques focales, qui remplace les plages homogènes. La complexité d'une telle structure nous interdit de la décrire ici dans tous ses détails. Qu'il nous suffise de savoir que les lamelles adoptent la forme des cyclides de Dupin, qui forment une série de surfaces

déterminées à partir des coniques focales observées optiquement Figre IX (b). Précisons en outre que ces surfaces ont des dimensions inférieures à celles des grandes plages de la première texture décrite.

Nous ajouterons, pour finir cette description, que l'on peut passer de la texture à coniques à la texture homogène, en frottant simplement les deux supports de la préparation l'un contre l'autre, cette opération ayant pour résultat d'orienter à nouveau les lamelles suivant des plans. Il est aussi intéressant de noter que la vitesse de la transformation inverse est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Comparaison avec les résultats expérimentaux

La lecture des travaux de Friedel éclaire le problème de l'évolution de la conductivité et permet d'attribuer celle-ci à la transformation progressive du gel, à l'intérieur duquel la structure à coniques ne s'établit que lentement.

Il est d'abord nécessaire d'expliquer comment ce changement peut se répercuter sur les propriétés conductrices. La conductivité mesurée est liée à la valeur moyenne du champ électrique local à l'intérieur des parties aqueuses et à la conductivité réelle de celle-ci que la transformation de la texture ne peut affecter. Si donc le système est constitué par une succession de grands domaines, où les lamelles sont planes et gardent une orientation constante par rapport aux électrodes, le champ électrique variera entre la valeur déterminée par les dimensions de la cellule et le potentiel appliqué aux bornes de celle-ci, quand les lamelles sont perpendiculaires aux électrodes et la valeur zéro qu'il prend dans l'orientation perpendiculaire. En moyenne donc dans la plupart des domaines aqueux le champ électrique local est suffisant pour permettre aux ions de se déplacer et la conductivité mesurée gardera une valeur appréciable.

Supposons que le même système devienne progressivement le siège de la texture à coniques. Les domaines aqueux qui assurent la conductivité de l'ensemble sont maintenant limités par des couches paraffiniques constituant des enveloppes en forme de cyclides de Dupin dont nous avons représentées sur la figure IX, les traces dans un plan. Non seulement les discontinuités sont plus grandes que dans la texture homogène, mais encore, les lamelles dans un domaine élémentaire finissent presque toujours par se trouver à un endroit parallèles aux électrodes, ce qui annule le champ local à l'intérieur des parties aqueuses qu'ils limitent. On conçoit ainsi que la conductivité mesurée tende progressivement vers une valeur négligeable par rapport à la conductivité réelle des domaines aqueux.

Non seulement il est aisé de justifier théoriquement l'explication que nous donnons à l'évolution des conductivités des systèmes lamellaires, mais, en outre, l'ensemble des expériences effectuées coïncide parfaitement avec les études de Friedel. En effet, comme cet auteur, nous constatons que l'évolution est d'autant plus rapide que la température s'éloigne davantage de la température de transition entre la phase cristalline et la phase mésomorphe. L'influence du mode de remplissage, c'est-à-dire le fait que les résistances mesurées sont plus faibles si on favorise l'orientation des lamelles par les parois, correspond à la constatation de Friedel qui montre que l'on peut passer de la texture à coniques à la texture homogène par simple frottement des supports de la préparation. Quant à l'irréversibilité du phénomène, il apparaît aussi bien dans l'étude des textures que dans nos travaux.

Si donc l'on arrive à expliquer clairement les résultats expérimentaux, il n'en reste pas moins vrai qu'il est impossible de les utiliser à des fins plus précises. Ils permettent toutefois de confirmer la conclusion essentielle de la première partie de nos études expérimentales car ils

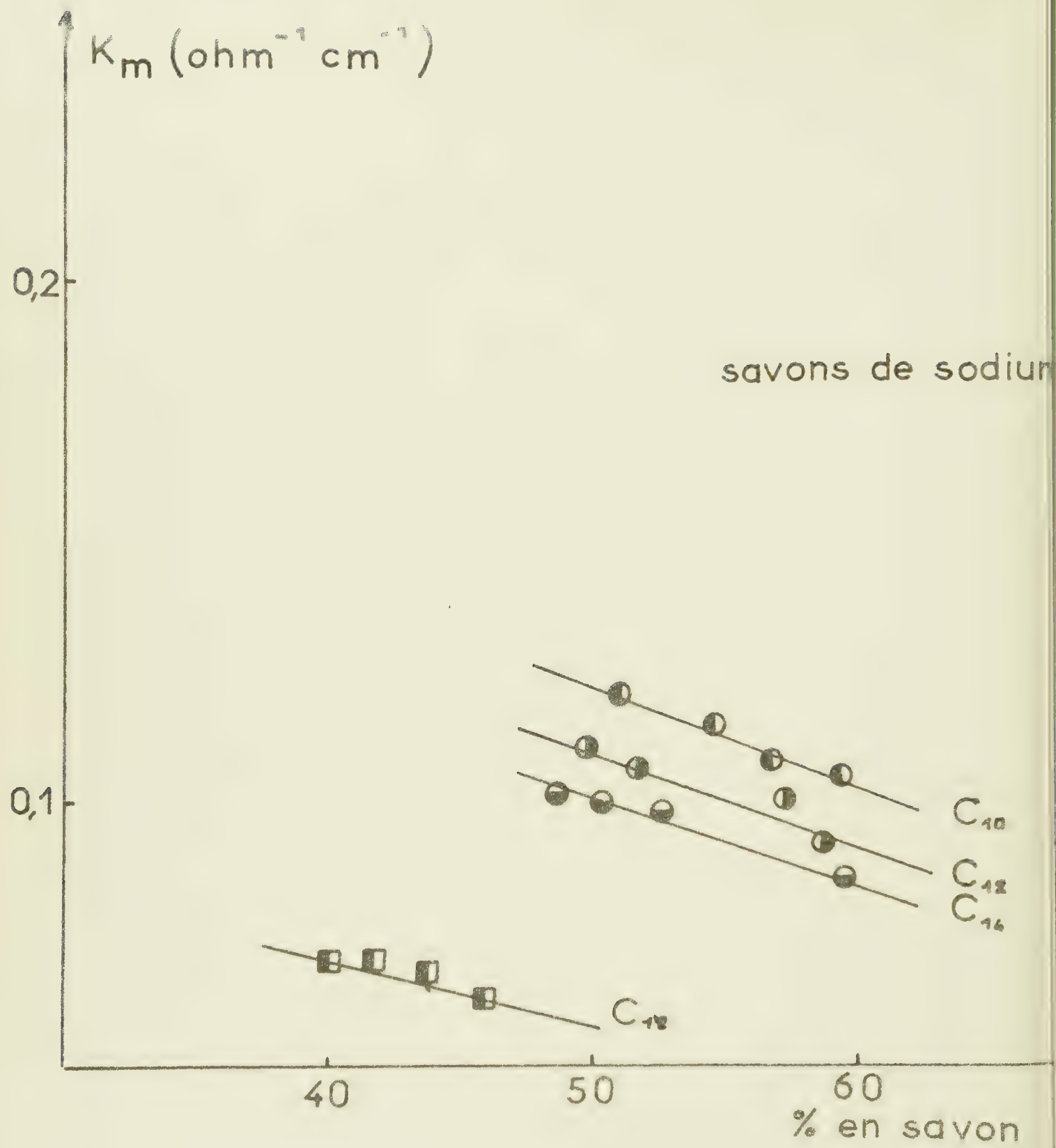


Figure XIII

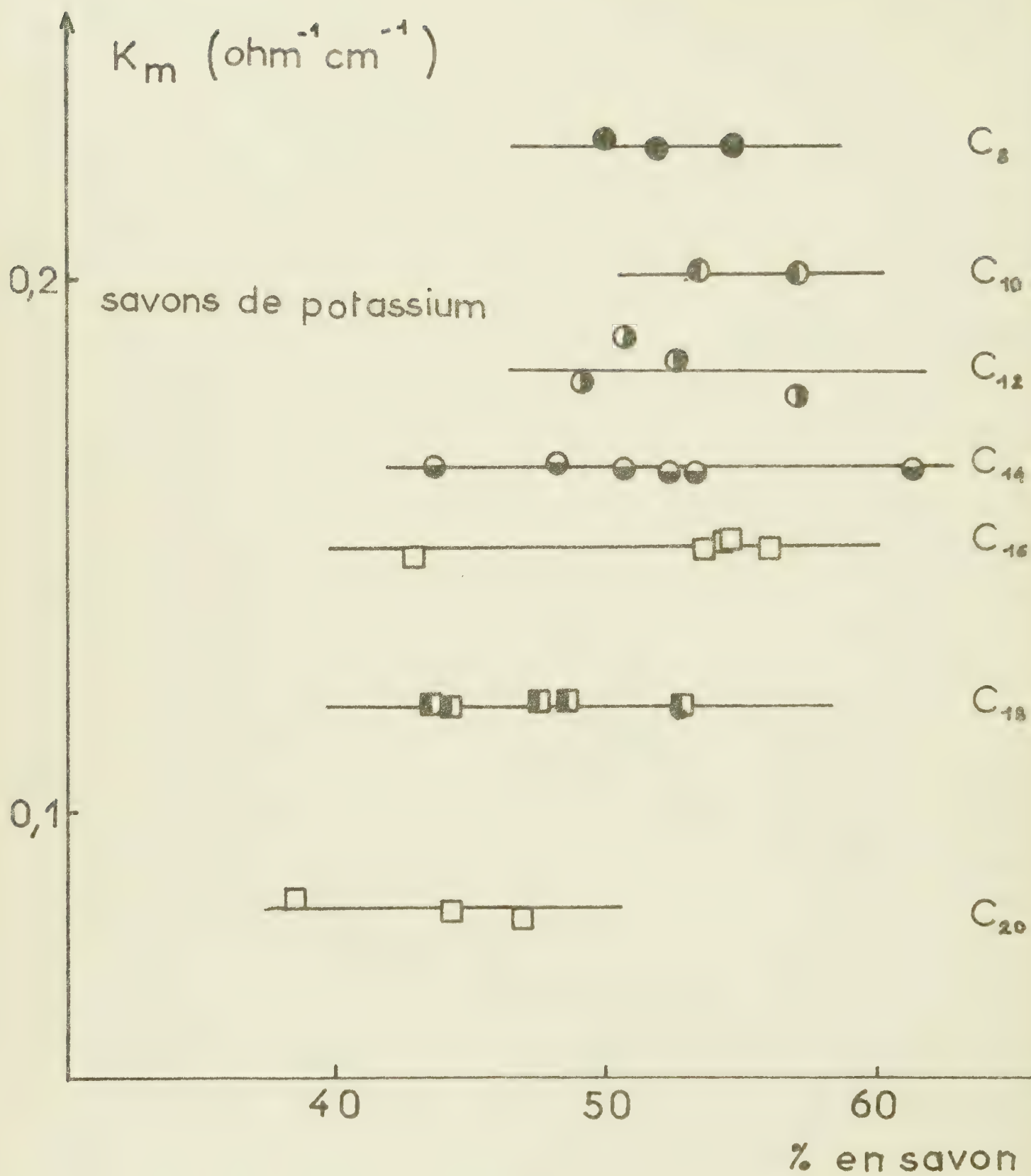


Figure XIV

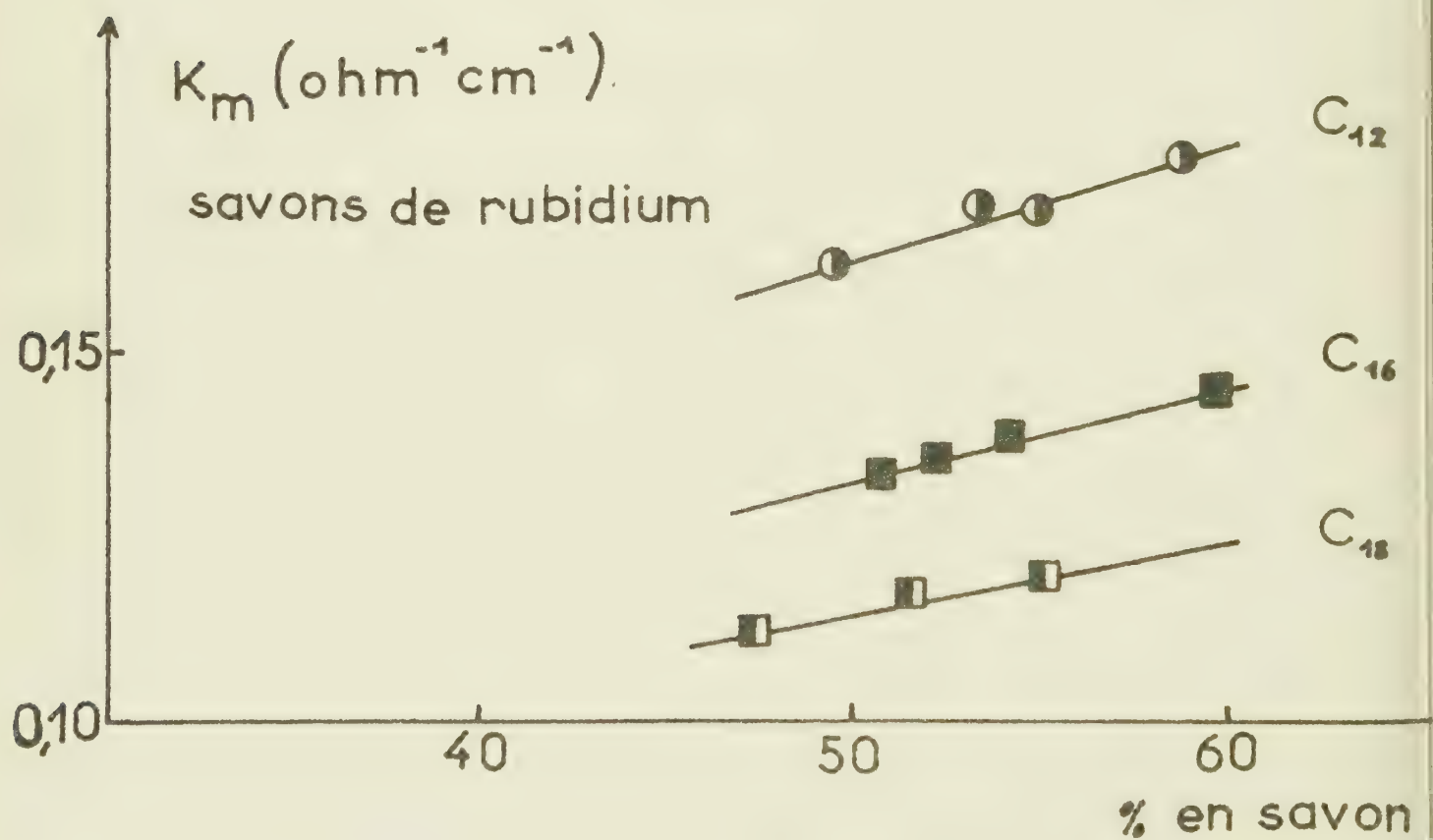
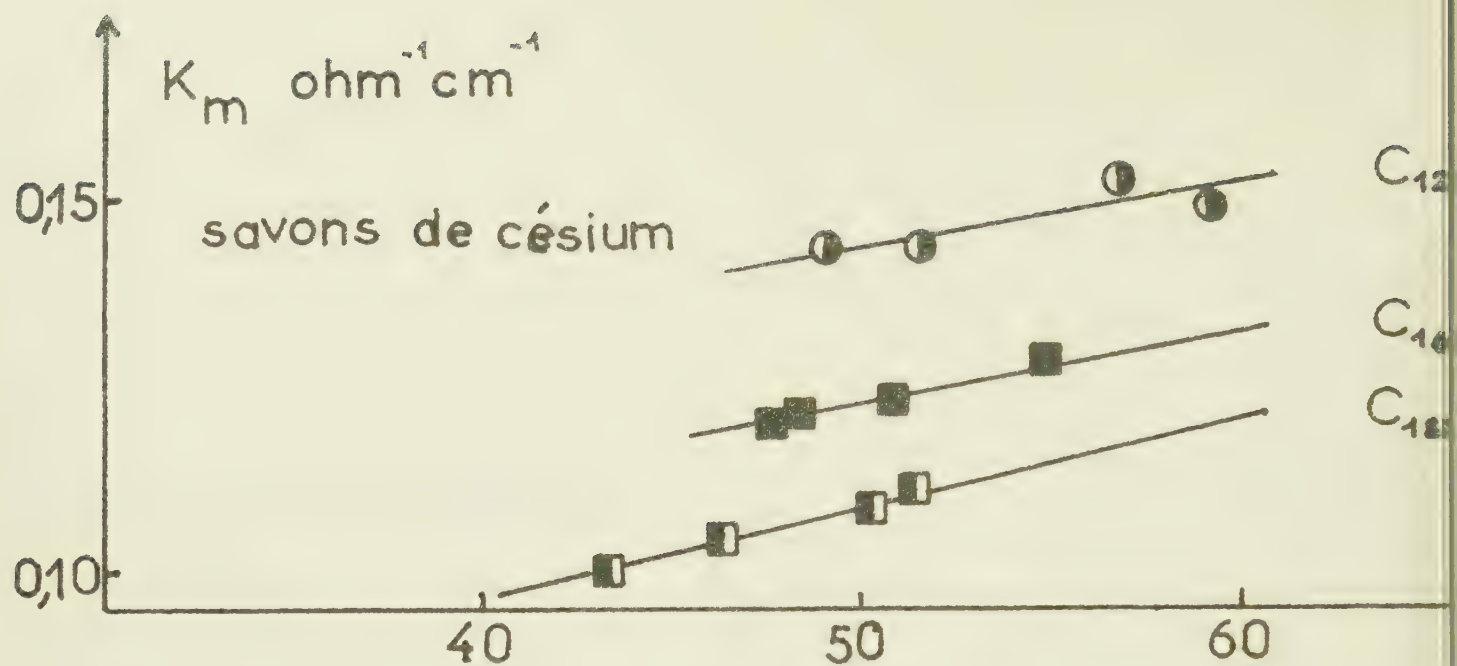


Figure XV

soulignent l'influence de la structure des systèmes sur la conductivité mesurée.

C. Etude de la conductivité et du coefficient de diffusion des systèmes présentant la structure cylindrique

Etude de la conductivité

1) Nous avons effectué, en premier lieu, une étude systématique à la température de 86°C de la variation de la conductivité spécifique avec la concentration. Nous avons mesuré pour cela la conductivité de toute une série d'échantillons, de composition différente, et comprenant des savons, non seulement de longueur variée mais différant aussi par la nature de leur cation. Les figures XIII, XIV, XV, illustrent les résultats obtenus dans les cas des savons de sodium, potassium, rubidium et césium et permettent de mettre en évidence à la fois l'influence de la concentration, de la longueur de la chaîne et de la nature du contre ion.

Remarquons, d'abord que la variation générale de la conductivité avec la concentration dépend du contre-ion considéré, sans que la longueur de la chaîne exerce sur ce point une influence quelconque. En effet, si la conductivité spécifique diminue quand la teneur en amphiphile augmente, dans le cas des savons de sodium, elle demeure constante s'il s'agit du potassium et croît pour les savons de rubidium et césium.

L'influence de la longueur de la chaîne paraffinique s'avère très importante dans tous les cas, et si la diminution de la conductivité apportée par son augmentation peut paraître atténuée si l'on exprime de préférence la concentration en nombre de molécules d'amphiphile par unité de volume, elle n'en reste pas moins marquée. Prenons l'exemple précis des savons de potassium, la conductivité relative à l'arachidate est environ



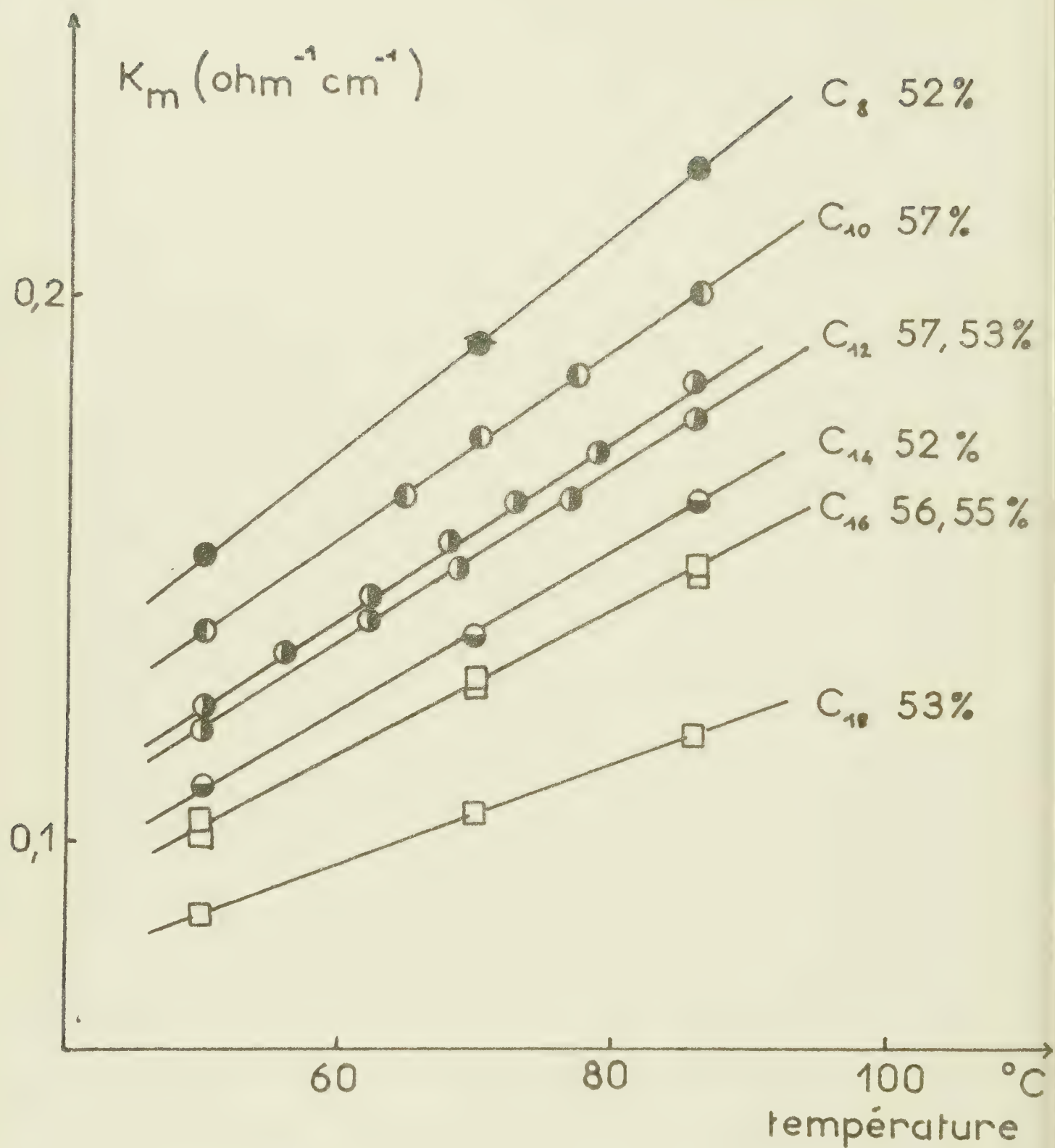


Figure XVI

trois fois plus faible que celle d'un octanoate. Comment expliquer une telle différence sans faire intervenir les dimensions des éléments structuraux et en omettant de calculer une conductivité réelle des domaines conducteurs ? Nous trouvons ici une preuve supplémentaire de l'absence de signification physique de la conductivité spécifique mesurée, considérée comme telle.

Pour situer l'ordre de grandeur des conductivités mesurées, il faut considérer que les gels les plus conducteurs présentent environ la conductivité des solutions normales du chlorure du même cation, valeur qui peut étonner par sa grandeur si l'on songe à l'importance des parties paraffiniques.

2) Afin de généraliser les résultats précédents nous avons effectué une étude thermique de la conductivité, en limitant celle-ci au cas des savons de potassium. On peut ainsi obtenir une série de droites (figure XVI) dont la pente varie avec l'importance du cortège paraffinique, mais qui correspondent à une variation relative de conductivité égale pour tous les savons considérés, ce qui est plus significatif. Ces expériences ne font apparaître directement aucun phénomène particulier imputable à la température et leurs résultats nous permettront essentiellement d'étendre à d'autres températures les calculs développés que nous effectuerons à partir des valeurs correspondant à 86°C.

3) Notre installation électrique nous a permis d'étudier enfin la variation de conductivité avec la fréquence d'une part, le potentiel électrique d'autre part. Les valeurs de résistance demeurent constantes aussi bien quand on fait varier la fréquence entre 1kc/s et 1 Mc/s que si le potentiel passe de 0,1 à 10 volts. Il faut toutefois seulement remarquer que la conductivité a tendance à diminuer aux basses fréquences soit à cause de la polarisation des électrodes soit par un phénomène spécifique des gels difficile à distinguer de la polarisation elle-même.

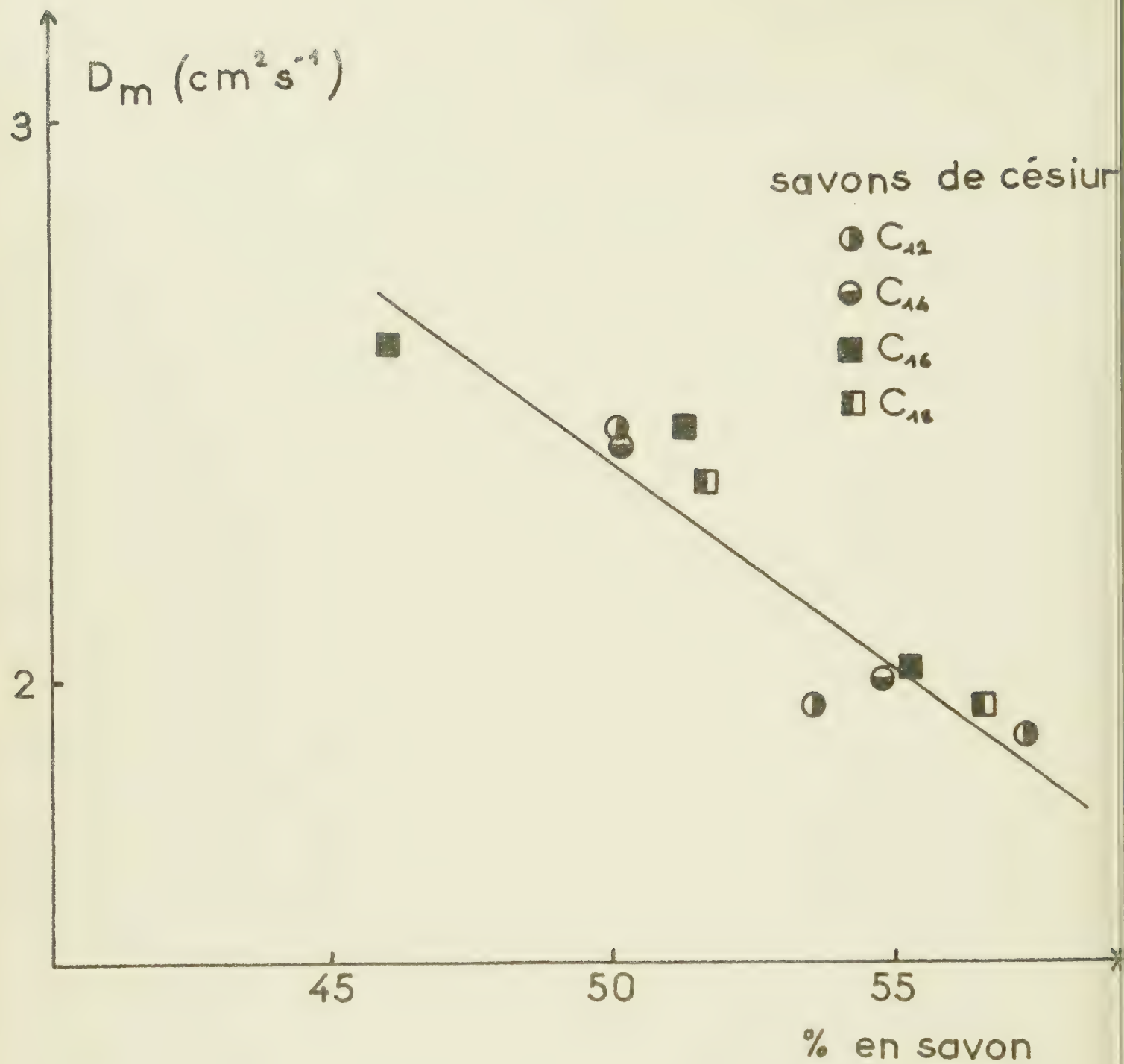


Figure.XVII

Etude de la diffusion dans les systèmes savons de
césium eau

Nous avons déterminé le coefficient de diffusion de
l'ion Cs 134 dans divers gels de savons de césium de concentra-
tion différente et de longueur de chaîne paraffinique variée.
Figure VI.

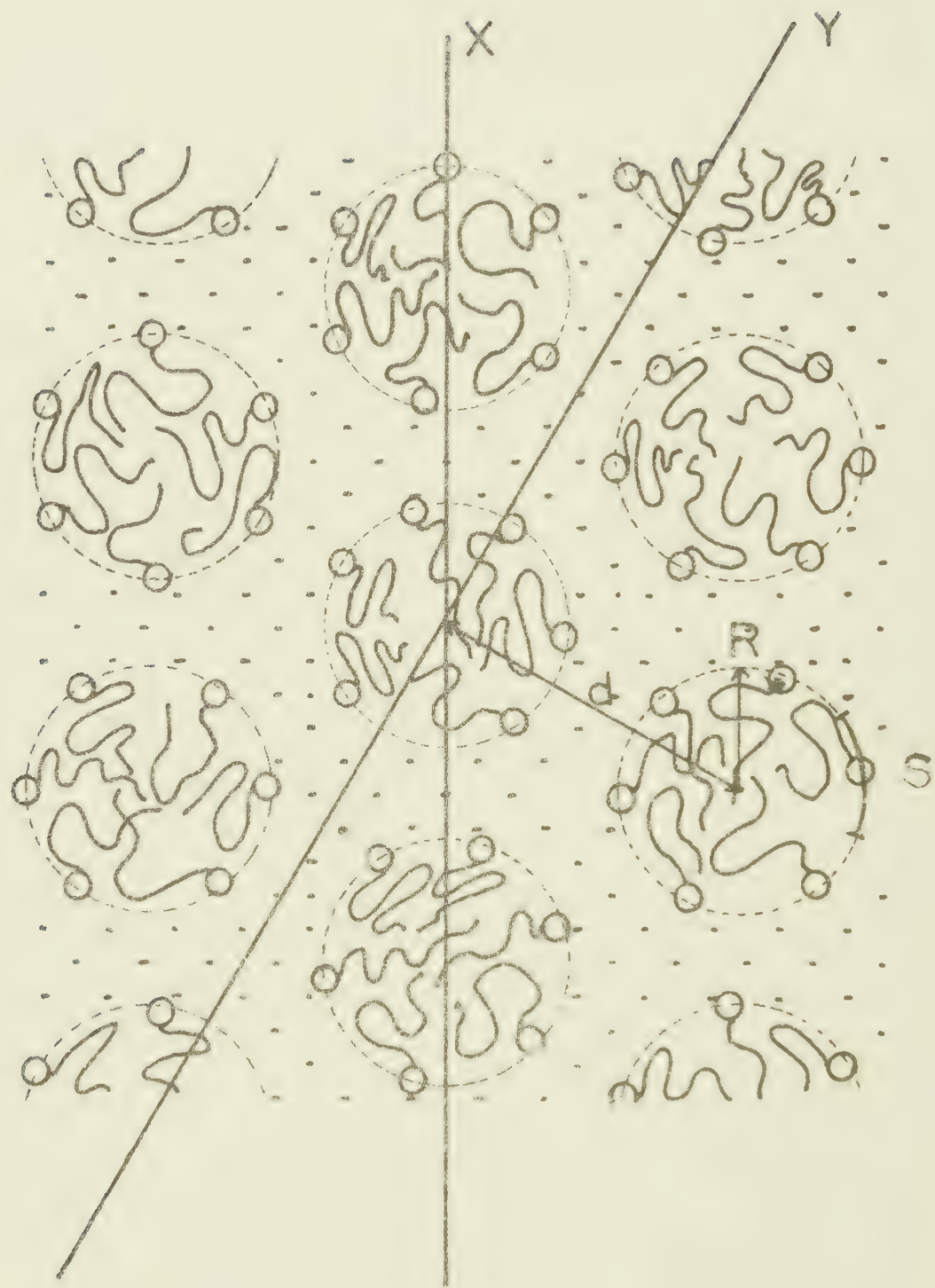


Figure XVIII

Deuxième Partie

CHAPITRE I

Description de la structure et de la texture des systèmes cylindriques

A l'issue de cette première partie expérimentale, nous abordons une phase d'interprétation, qui pour des raisons que nous avons suffisamment développées au chapitre précédent, sera limitée au cas des systèmes mésomorphes à structure cylindrique. Nous en rappelons, en tout premier lieu, les principales caractéristiques tant en ce qui concerne la structure fine que la texture.

A. Structure

Des études systématiques de ce type de systèmes, basées essentiellement sur la méthode de diffraction des RX, ont permis d'établir le modèle de structure suivant⁽¹⁾ : les molécules de savons sont localisées dans des cylindres indéfinis et tous parallèles entre eux. On peut voir sur la figure XIX, qui correspond à un plan perpendiculaire à l'axe de ces cylindres, que ceux-ci^{se} trouvent assemblés dans un réseau hexagonal de côté d . Les chaînes paraffiniques, à l'état désordonné, sont orientées de telle manière que les groupes polaires plongent dans l'eau qui sépare les cylindres.

L'espacement des raies de diffraction des RX permet de déterminer le paramètre fondamental, d , qui représente la distance entre les axes de deux cylindres voisins. Nous donnons dans l'appendice I la méthode de calcul utilisée pour déterminer



le rayon des cylindres, R , et l'encombrement moyen d'une molécule de savon au niveau des interfaces, appelé surface spécifique S .

B. Texture

Il est possible de comparer, à bien des égards, les phases mésomorphes à structure cylindrique des systèmes savon-eau aux phases nématiques que Friedel a décrites⁽⁸⁾. On distingue pourtant des différences fondamentales entre ces deux types de milieux dont la principale réside dans le degré d'organisation des éléments dans l'espace ; car, en ce qui concerne les phases nématiques, les études cristallographiques n'ont pas révélé de structure périodique. Mais, dans le problème des textures, il convient essentiellement de considérer les propriétés optiques qui se trouvent être proches dans les deux cas. C'est pourquoi nous utilisons le modèle de Friedel pour décrire les textures des systèmes savon-eau. Comme celui-ci a montré que les molécules des corps nématiques s'orientent autour d'une direction commune qui change continuellement dans l'espace, nous considérons ici que les cylindres, linéaires à courte distance, s'incurvent pour prendre toutes les directions possibles, dans l'ensemble du milieu.

CHAPITRE IIAnalyse préliminaire qualitative des systèmes cylindriques

Les descriptions précédentes mettent suffisamment en évidence l'originalité des systèmes cylindriques savon-eau, pour qu'il ne soit pas nécessaire d'insister davantage sur le fait qu'ils ne peuvent être considérés comme de simples solutions concentrées d'électrolytes. Il est d'autre part difficile de chercher à interpréter nos résultats expérimentaux, sans ébaucher une étude de leur nature électrochimique. C'est pourquoi, notre but est ici de les situer parmi les solutions d'électrolytes connues auxquelles ils pourraient se comparer et nous pensons aux solutions concentrées d'électrolytes simples, aux solutions de polyelectrolytes et enfin aux solutions colloïdales, dont nous voudrions rappeler les théories jusqu'ici élaborées.

Ce n'est pas trop schématiser la réalité que de dire que les théories des solutions d'électrolytes, qu'elle qu'en soit la nature, reposent sur un calcul de potentiel électrostatique. Il est en effet bien connu que toute particule chargée crée au sein de la solution et dans son voisinage immédiat un potentiel qui déterminera la répartition des autres charges autour d'elle-même.

Le comportement d'un ion dépend de l'équilibre entre son énergie thermique et son énergie électrique directement liée à la valeur du potentiel au point de la solution où il est situé. Le calcul de celui-ci combine toujours l'équation de Poisson de la théorie électrostatique :



$$(1) \quad \nabla^2 \psi = - \frac{4\pi}{\epsilon} \rho$$

où $\nabla^2 \psi$ représente le Laplacien du potentiel électrostatique, ϵ la constante diélectrique du milieu, ρ la densité locale de charge, avec la formule distribution de mécanique statistique due à Boltzmann :

$$(2) \quad n'_i = n_i \exp \left(- \frac{z_i e \psi}{kT} \right)$$

Cette relation permet de relier la concentration locale n'_i d'une espèce ionique i en un point de la solution à sa concentration n_i globale, d'une part, et au potentiel électrostatique ψ d'autre part, k et T représentant respectivement la constante de Boltzmann et la température absolue.

Il est en outre indispensable de tenir compte du principe de l'électroneutralité et à cette condition il est possible de résoudre le système d'équations (1) et (2). Bien évidemment, cette résolution dépend de la nature de la solution qui détermine les conditions limites et les possibilités d'approximations simplificatrices.

a) Solutions d'électrolytes diluées

Bien que le problème des solutions diluées d'électrolytes simples⁽⁹⁾ ait été abordé par de nombreux auteurs qui ont perfectionné la théorie de Debye Huckel nous nous en tiendrons à celle-ci dans ce bref exposé. Elle réside essentiellement dans l'approximation qui consiste à considérer que le terme $z_i e \psi / kT$ est très inférieur à l'unité et permet ainsi le développement en série de son exponentielle dont on ne retient que le terme linéaire. On conçoit que l'intégration du système d'équations (1) et (2) en soit considérablement simplifiée, mais

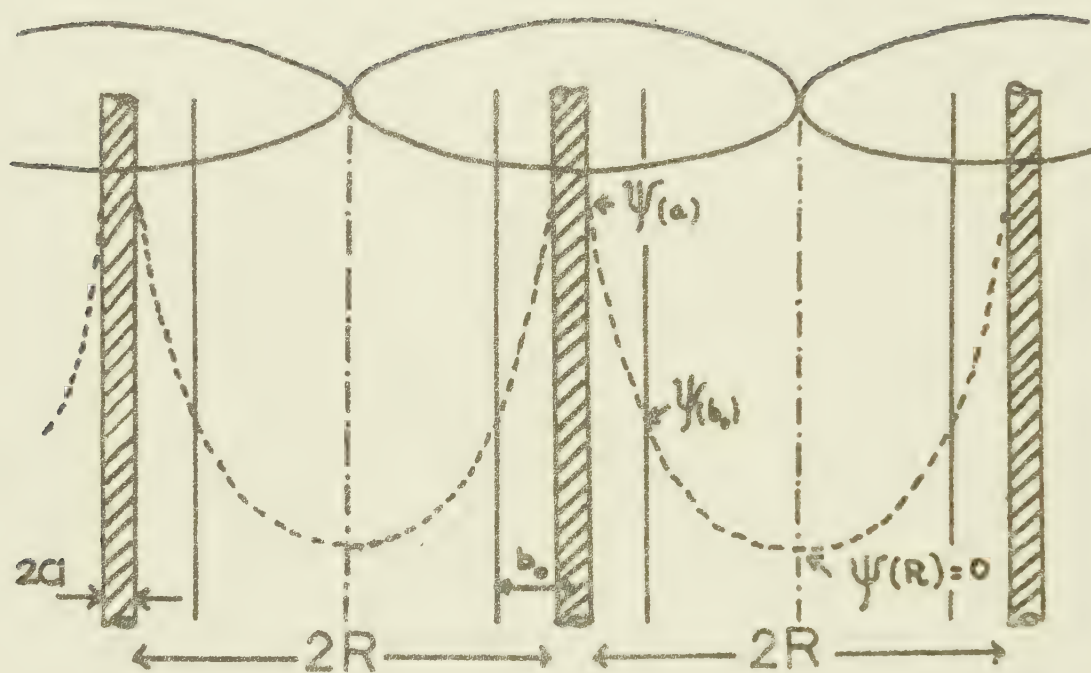


Figure XIX

cette approximation ne peut-être valable que dans un domaine très restreint de concentrations.

b) Les solutions concentrées d'électrolytes normaux

Non seulement ce type de solutions ne se prête plus à l'approximation de Debye Huckel, mais le problème se voit encore compliqué par les phénomènes d'association ionique, dont la définition varie avec la nature de l'électrolyte et dont la complexité a jusqu'à présent interdit l'éclosion de théories très générales et parfaitement satisfaisantes.

c) Les solutions de polyélectrolytes

Nous ne rappellerons que les solutions de polyélectrolytes comprennent des particules portant un grand nombre de charges, que pour remarquer qu'à la proximité de ces polyions le potentiel électrostatique est très élevé et qu'une telle répartition des charges interdit toute approximation semblable à l'approximation de Debye Huckel.

Nous devons pourtant à Katschalsky⁽¹⁰⁾ la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann dans le cas des solutions très diluées, pour lesquelles, seulement, le modèle qu'il a utilisé et qui est représenté sur la figure XIX est applicable. Les polyions considérés comme des bâtonnets rectilignes et parallèles suffisamment éloignés les uns des autres pour que l'on puisse négliger leurs interactions, constituent les axes des éléments de volume. Ceux-ci sont des cellules cylindriques dont le diamètre correspond à la distance entre deux bâtonnets et à l'intérieur desquelles la condition d'électroneutralité doit être réalisée. A la surface des bâtonnets, le potentiel, qui dépend de la densité superficielle des charges, définie par la nature de la macromolécule, est généralement élevé et tel que le terme $z_i e \psi / kT$ soit supérieur à 1. Quand on s'éloigne du



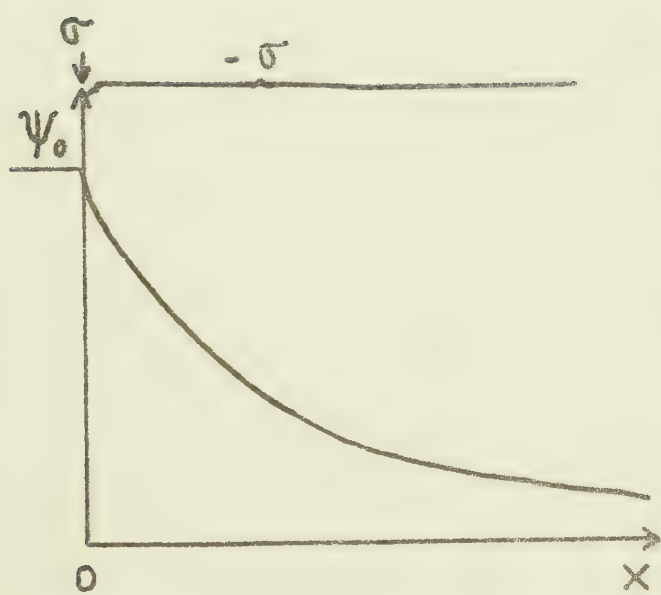
macro-ion, le potentiel diminue jusqu'à devenir nul ou au moins passer par un minimum à la limite de l'élément de volume et sa variation peut être représentée par les courbes en pointillé de la figure XX. Katchalsky attache une importance particulière à la distance au centre du polyion b_0 , à laquelle le potentiel électrostatique est tel que $z_i e \psi / kT$ est égal à 1. Elle lui permet de diviser la partie de la solution qui comprend le solvant additionné des contre-ions en deux parties fictives auxquelles il assigne un comportement ionique différent : d'une part les domaines dans le voisinage immédiat des polyions, où les contre-ions sont soumis à un potentiel électrostatique élevé et d'autre part les domaines plus éloignés où le terme $z_i e \psi / kT$ est inférieur à 1 et dont le comportement est comparable à celui de solutions ioniques diluées normales.

d) Les doubles couches ioniques et les solutions micellaires

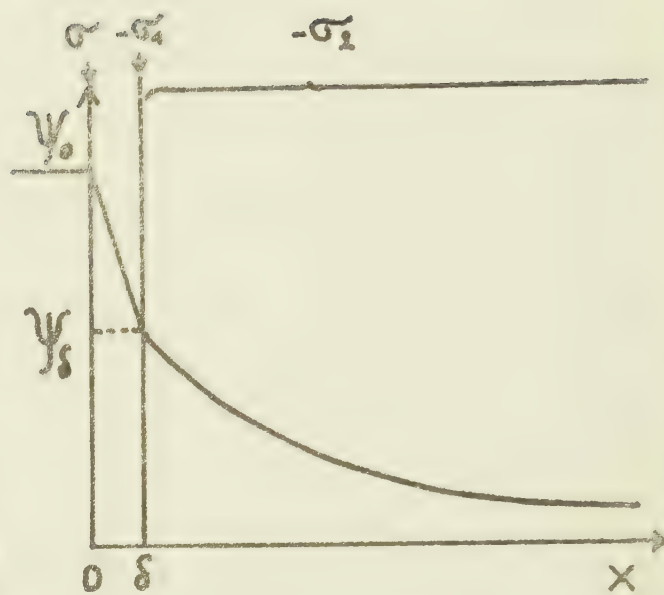
Une double couche est constituée, d'une part par une étroite zone de localisation d'ions d'espèce déterminée et d'autre part d'une zone plus large où les contre ions sont dispersés dans un solvant. Le problème de leur structure s'est vu traité successivement par Gouy et Chapmann puis par Stern, dans le cas particulier d'une double couche unique et, par la suite, par quelques auteurs qui s'intéressaient à la question de la stabilité des solutions colloïdales et parmi lesquels nous citerons Overbeek⁽¹¹⁾.

Le schéma I de la figure XXI illustre la théorie de Gouy et Chapmann⁽¹¹⁾ limitée au cas une double couche unique et montre que le potentiel électrique calculé à partir des équations de Poisson et Boltzmann varie de façon continue quand on passe de la surface de séparation entre les deux phases, où la densité superficielle de charges détermine un potentiel ψ_0 , à

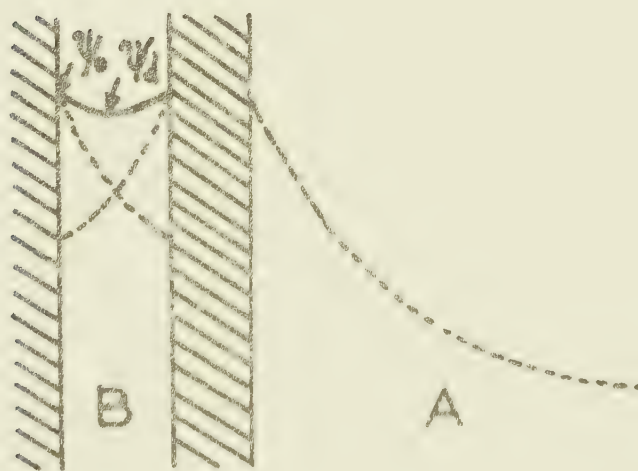




I



II



III

Figure XX

une distance infinie où le potentiel s'annule.

Du point de vue de Stern, il s'agit là d'une représentation trop simpliste de la réalité et il est indispensable d'y apporter une correction. Etant donné le potentiel très élevé qui règne dans les domaines qui jouxtent la surface, les ions sont fortement attirés vers celle-ci et ils forment une couche dont l'épaisseur dépend de leurs dimensions limites, la couche de Stern.

Si l'on considère le schéma II de la figure XX, on voit les modifications apportées par la théorie de Stern à la courbe de potentiel établie dans le cas d'une simple couche diffuse. On distingue deux parties distinctes au delà de la surface de potentiel ψ_0 : la couche de Stern à la limite de laquelle règne non plus le potentiel de surface mais un potentiel déterminé par le taux d'adsorption des ions et, ensuite une zone diffuse de Gouy et Chapmann, dont la concentration ionique n'est que la différence entre la concentration globale et la concentration à l'intérieur de la couche de Stern.

Les théories concernant la constitution d'une double couche unique une fois bien établies, on pouvait aborder la question des interactions de deux doubles couches, primordiale en particulier pour analyser la stabilité des solutions colloïdales. Nous devons à Overbeek et à son équipe de chercheurs une grande partie des solutions à ce problème. S'il est arrivé à résoudre rigoureusement l'équation de Laplace dans le cas de doubles couches distantes d'une longueur d , il suffira ici de donner une représentation schématique des résultats qu'il a obtenus. Le schéma III de la figure XX, à cet effet, illustre la différence entre la variation du potentiel électrostatique dans le cas où il s'agit d'une simple double couche (A) et que nous avons déjà analysé et dans le cas de deux doubles couches, B. Remarquons que la représentation ne correspond qu'à des doubles



couches diffuses de Gouy et Chapmann et ne fait pas état des corrections apportées par la théorie de Stern. Dans cette optique entre les deux surfaces chargées, le potentiel résulte à la fois des deux potentiels créés par chacune d'entre elles et peut être considéré comme leur somme en toute première approximation. Pour des raisons de symétrie, la courbe de potentiel présentera un minimum au centre de la couche diffuse et la valeur de ce minimum, que Overbeek est parvenu à calculer est d'autant plus grande et proche de celle du potentiel de surface que la distance entre les deux surfaces est plus faible.

Analyse du cas des systèmes mésomorphes cylindriques de savons

Il est indispensable de revenir à des considérations d'ordre structural, avant d'aborder une étude des systèmes savon-eau et de rappeler qu'il s'agit de longs cylindres dont la surface est uniformément chargée négativement et que sépare une phase aqueuse comprenant des contre ions positifs, la plus petite distance entre deux surfaces de cylindres n'excédant jamais trente Å. Notons en outre que la concentration ionique de la phase aqueuse varie entre 1 et 5N, ce qui permet de les situer parmi les solutions concentrées.

Il n'est pas douteux que ces systèmes puissent présenter des analogies avec des solutions d'électrolytes ordinaires considérées dans un même domaine de concentrations ioniques, mais il est, tout de même évident, que les points de similitude doivent être limités au problème des associations ioniques. En effet, la description des structures montre qu'une différence fondamentale entre ces deux types de solutions réside dans la localisation en des domaines bien précis de l'espace des parties cationiques et anioniques qui se trouvent généralement dispersées dans tout la masse de la solution.



Par contre, il serait très intéressant de disposer d'études approfondies des solutions de polyélectrolytes, non seulement dans le cas des solutions diluées, auquel se rapporte le travail de Katchalsky, mais aussi pour des domaines de concentrations suffisamment élevées où les polyions seraient distants les uns des autres de quelques dizaines d'Å seulement. On peut, en effet comparer les cylindres de savon aux polyions à cette différence près qu'ils sont constitués de molécules distinctes portant une charge individuelle. Si l'on essaie pourtant d'appliquer le principe du calcul de Katchalsky à ce type de systèmes les plus grandes difficultés apparaissent qui interdisent la résolution mathématique rigoureuse des équations : on se rend aisément compte qu'il devient impossible de négliger les interactions entre les surfaces chargées des cylindres et que, pour la mise en place des équations on ne peut admettre que le système est à symétrie cylindrique.

Devant la difficulté de la résolution mathématique du problème de la répartition du potentiel dans nos systèmes, on en vient nécessairement à proposer une hypothèse de travail, justifiée par les résultats obtenus par Overbeek dans le cas des solutions colloïdales.

Les systèmes savon-eau, dans leurs phases mésomorphes, ne sont autres que des solutions micellaires concentrées et organisées. Si l'on reste sur un plan qualitatif, il est possible de leur assimiler, avec les réserves nécessaires, les résultats d'Overbeek relatifs au cas des doubles couches planes et de leurs interactions. Nous avons insisté sur le fait que quand deux doubles couches se rapprochent elles s'interpénètrent, n'ayant plus la place suffisante pour se développer entièrement et que la différence entre le potentiel de surface et de potentiel au centre des doubles couches s'atténue au fur et à mesure que leur distance diminue. Si l'on considère le cas des cylindres



de savon rapprochés les uns des autres de quelques dizaines d' $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ seulement, et si l'on tient compte, en outre, du fait que Overbeek a pu montrer qu'à des distances de l'ordre de mille $\overset{\circ}{\text{\AA}}$, donc considérablement supérieures aux nôtres, la variation de potentiel électrique à l'intérieur des doubles couches est négligeable par rapport à la valeur du potentiel de surface, il pourra paraître légitime de formuler l'hypothèse suivante.

En toute première approximation, nous considérons que le potentiel électrostatique demeure constant dans toute la phase aqueuse qui sépare les cylindres. Cela revient à supposer que la phase aqueuse est un milieu homogène constitué par l'eau additionnée des contre-ions uniformément répartis.

CHAPITRE III

Les systèmes savon-eau, s'ils peuvent être comparés à certains points de vue à d'autres types de solutions d'électrolytes, se distinguent pourtant en ce sens que, les parties paraffiniques des molécules de savon occupent un volume comparable et souvent supérieur à celui des domaines aqueux. Il est évident que les phénomènes de transport ne peuvent plus être étudiés comme on le fait habituellement quand il s'agit de solutions d'électrolytes ordinaires. Considérons par exemple le cas de la conductivité électrique. la conductivité spécifique K , déterminée à partir des mesures de résistances, permet de calculer directement la conductivité équivalente Λ si l'on connaît la concentration normale de la solution N . Dans le cas des systèmes mésomorphes, au contraire on peut se demander quelle est la signification réelle de la conductivité spécifique mesurée. En effet, à l'intérieur des parties aqueuses, la variation du potentiel électrique ne se fait plus suivant les mêmes lois que dans un milieu homogène et les lignes de courant ne sont plus des droites perpendiculaires aux électrodes. Il est donc nécessaire de déterminer un facteur f , que nous appellerons facteur stérique, qui nous permettra de relier la conductivité spécifique réelle K_r à la conductivité spécifique mesurée K_m ainsi que le coefficient de diffusion réel au coefficient de diffusion mesuré :

$$K_r = K_m \cdot f \quad \text{et} \quad D_r = D_m \cdot f$$

Nous tiendrons compte dans ce calcul, des lois fondamentales de la conductivité et de la diffusion, des dimensions des éléments de structure et nous faisons, pour en simplifier l'exécution, les



deux hypothèses suivantes :

1) Nous avons insisté dans le chapitre précédent sur les raisons qui permettent d'admettre que le potentiel électrostatique est constant dans tous les domaines aqueux. Cela constitue notre première hypothèse.

2) Nous supposons en outre, que la conductivité des anions peut être négligée devant la conductivité cationique. Rappelons que l'anion, dans le cas des savons est constitué par une chaîne paraffinique terminée par un groupe carboxylique porteur de la charge. Déjà en solution diluée, un tel ion possède une mobilité très inférieure à celle du cation alcalin ⁽¹²⁾, par exemple, et d'autant plus faible que son cortège paraffinique est plus important. Si en outre, on le maintient à l'intérieur d'une structure bien définie, comme c'est le cas des systèmes mésomorphes, on conçoit alors que sa mobilité en soit encore diminuée et que l'on puisse admettre qu'elle devienne négligeable devant celle du cation.

L'ensemble de ces deux hypothèses simplifie considérablement le problème, car elles nous permettent de considérer nos systèmes comme des milieux hétérogènes constitués de cylindres isolants régulièrement répartis dans une phase uniformément conductrice. Cela nous amène à résoudre un problème de calcul ou de détermination de potentiel électrique, s'il s'agit de la conductivité ou de potentiel de concentration dans le cas de la diffusion.

Avant d'aborder les calculs, nous allons faire un bref rappel des lois générales de la conductivité et de la diffusion. Nous voulons en montrer l'identité dans les deux types de phénomènes de transport, ce qui permettra de calculer dans un seul des deux cas le facteur stérique.

Lois générales de la conductivité et la diffusion

a) Conductivité

Le comportement d'un conducteur soumis à une différence de potentiel $V_A - V_B$ obéit à la loi d'Ohm. Celle-ci établit que la densité de courant $\vec{i}$ est proportionnelle en chaque point au champ électrique E :

$$(3) \quad \vec{i} = K\vec{E}$$

Le facteur de proportionnalité K est la conductivité spécifique. Rappelons que la densité de courant est la quantité d'électricité qui traverse l'unité de surface dans l'unité de temps. On sait d'autre part que le champ électrique

$$(4) \quad \vec{E} = - \text{grad } V$$

par suite :

$$(5) \quad \vec{i} = - K \text{ grad } V$$

A l'équilibre, la densité cubique totale à l'intérieur d'un conducteur étant nulle, la densité partielle des charges mobiles est algébriquement opposée à celle des charges fixes et le potentiel V obéit à l'équation de Laplace :

$$(6) \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \nabla^2 V = 0$$

x, y, z étant les coordonnées cartésiennes.

Le problème de la conductivité électrique contient dans les équations (5) et (6); généralement, on commence par la résolution de l'équation de Laplace qui peut se faire soit par le calcul, soit par une méthode de détermination graphique.

b) Diffusion

La diffusion est un processus qui tend à égaliser les concentrations dans un milieu où la concentration en l'un des constituants, varie d'un point à un autre. On définit le courant de diffusion J comme la quantité de matière qui traverse l'unité de surface dans l'unité de temps ; il est comparable au vecteur densité de courant de la théorie de conductivité.

Le phénomène de la diffusion obéit aux deux lois de Fick ⁽⁷⁾, dont la première établit la relation entre le courant de diffusion de la substance diffusante et son gradient de concentration.

$$(7) \quad \vec{J} = - D \vec{\text{grad } c}$$

D est le coefficient de diffusion de la substance diffusante.

Si l'on est pas dans les conditions du régime stationnaire, le phénomène de la diffusion obéit en outre à la seconde loi de Fick :

$$(8) \quad \frac{dc}{dt} = D \nabla^2 c$$

ou $\nabla^2 c$ est le Laplacien de la concentration. Si l'on considère l'état du milieu dans un intervalle de temps suffisamment faible pour que $\frac{dc}{dt}$ soit nul, l'équation (8) s'écrit alors :

$$(9) \quad D \nabla^2 c = 0$$

ou plus simplement encore :



$$(10) \quad \nabla^2 c = 0$$

c) Identité des équations

Comparons maintenant les processus de conductivité et de diffusion : ils correspondent tous deux à un transport d'électricité, ou de matière sous l'influence d'un champ électrique ou d'un champ de concentration. Les analogies apparaissent d'elles-mêmes : le potentiel électrique V joue le même rôle que la concentration, et les vecteurs densité de courant ou courant de diffusion se définissent de la même manière, à cette différence près que le premier est relatif à un nombre de coulombs et le second à une quantité de matière. Dans le cas qui nous intéresse où l'on compare la conductivité à la diffusion des ions la quantité d'électricité est tout simplement une quantité de matière dotée d'une charge électrique.

Les équations fondamentales présentent la même analogie :

$$\vec{i} = - \overrightarrow{\text{grad } V} \qquad \vec{J} = - D \overrightarrow{\text{grad } c}$$

$$\nabla^2 V = 0 \qquad \nabla^2 c = 0$$

Dans les systèmes savon-eau, où nous avons montré qu'il est nécessaire de faire intervenir un facteur stérique et de déterminer les lignes de courant dans la phase aqueuse, il suffira de résoudre le problème dans le cas par exemple de la conductivité et de l'appliquer simplement au cas de la diffusion.

C'est ainsi que nous avons opéré car il est évident que les lignes équipotentiellles peuvent être déterminées par des méthodes de mesure et qu'il est au contraire difficile de connaître les courbes d'égale concentration qui leur correspondent.



Calcul du facteur f

Limitons notre étude au cas de la conductivité dont le processus est régi par les équations (5) et (6).

La conductivité spécifique mesurée est déterminée à partir de la résistance d'une cellule remplie de gel et dont les électrodes sont, planes, parallèles, de surface S et distantes d'une longueur L . On utilise, à cette fin l'équation

$$(11) \quad K_m = \frac{1}{R} \frac{L}{S}$$

qui implique que l'on admet que les gels sont des milieux homogènes de conductivité K_m . Elle résulte, en effet de la combinaison de la loi d'Ohm avec la résolution de l'équation de Laplace qui est réduite dans ce cas à son premier terme et qu'il est donc aisé d'intégrer étant donné que les conditions limites sont bien connues.

Quel est le rapport entre la conductivité mesurée qui correspond à un milieu homogène fictif et la conductivité réelle des parties aqueuses ?

Un traitement rigoureux du problème consisterait à résoudre mathématiquement l'équation de Laplace en tenant compte non seulement des dimensions et des formes des parties conductrices mais encore de leur orientation par rapport à la direction générale du champ électrique qui reste perpendiculaire au plan des électrodes. Il n'est pas difficile de s'apercevoir que le système est trop complexe pour qu'un tel calcul soit effectué dans toute sa rigueur et en utilisant toutes les données. Il est malgré tout possible d'arriver à une solution très satisfaisante en faisant quelques approximations dont la première concerne la question de la variation continue de l'orientation des cylindres dans l'espace.

En analysant les textures des systèmes cylindriques, on montre que la répartition des orientations obéit à une loi statistique. On peut donc considérer simplement les trois cas :

1) le cas où tous les cylindres sont orientés perpendiculairement à la direction des électrodes

2) Le cas où tous les cylindres sont orientés parallèlement aux électrodes en considérant que le champ électrique a la direction de l'axe de symétrie X (figure XVIII)

3) Le cas identique au précédent mais où l'on considère que le champ est parallèle à l'axe Y (figure XX)
Effectuer le calcul du facteur stérique dans chacun d'entre eux, et considérer que le facteur stérique relatif au système dans sa totalité est égal à la moyenne algébrique entre les trois valeurs ainsi obtenues :

$$(12) \quad f = \frac{1}{3} (f_1 + f_2 + f_3)$$

Considérons donc successivement les trois possibilités d'orientations.

cas n° 1

Si les cylindres sont perpendiculaires aux électrodes, chaque partie aqueuse conductrice forme une cellule élémentaire à l'intérieur de laquelle le potentiel électrique varie comme dans la cellule de mesure.

On peut donc considérer l'ensemble du gel comme constitué de N conducteurs de longueur égale à celle de la cellule de mesure, L, et de surface S', en parallèle entre les deux électrodes. On arrive donc facilement à exprimer la résistance totale en fonction de la conductivité réelle K_r :

$$(13) \quad R = \frac{1}{K_r} \frac{L}{S'} \frac{1}{N}$$

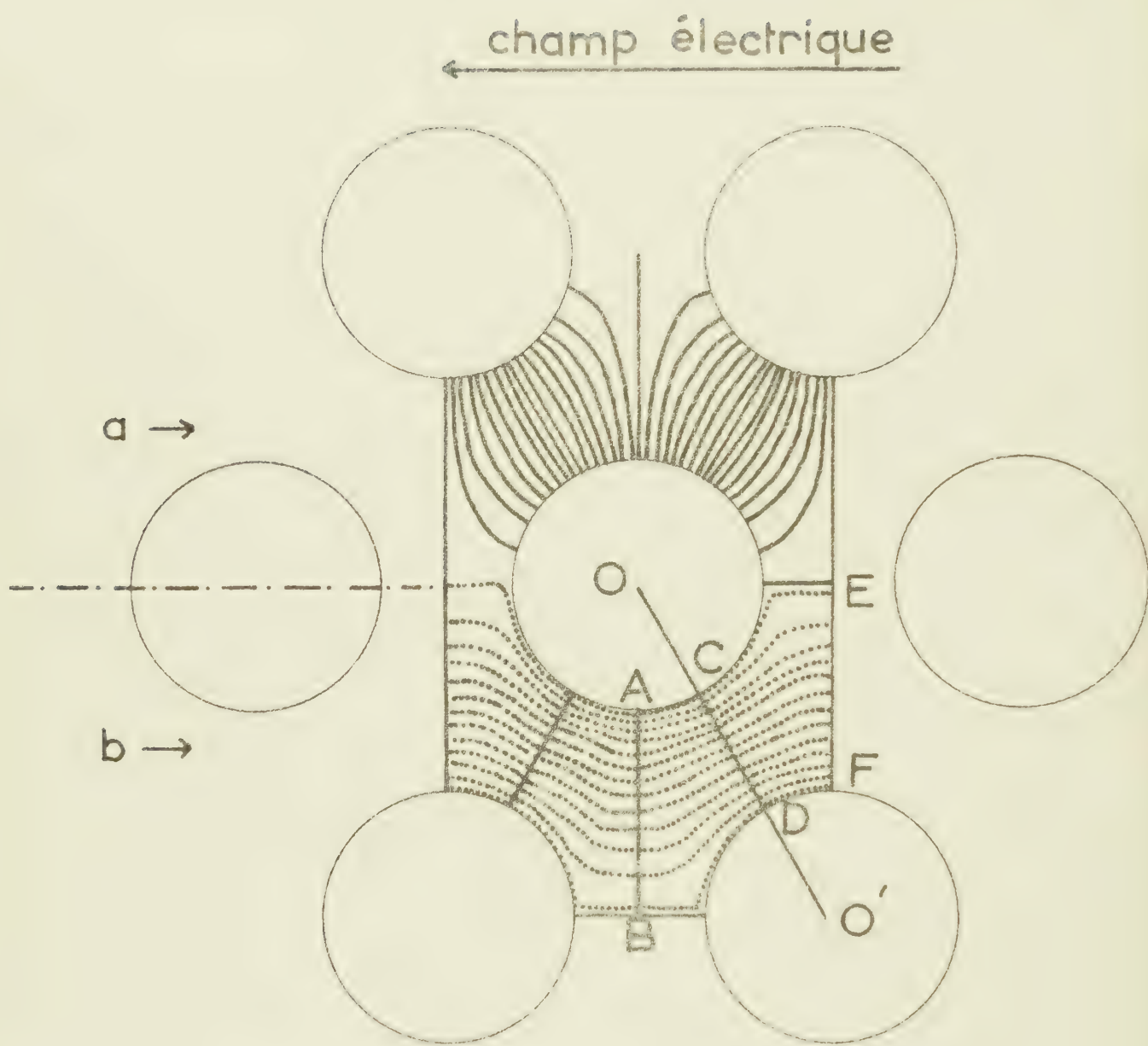


Figure XXI

On peut choisir comme surface S' de ces conducteurs élémentaires, la surface propre de la partie aqueuse à l'intérieur de la maille élémentaire du réseau structural, et alors, leur nombre est celui des mailles élémentaires de surface totale S_e contenues dans la surface des électrodes.

$$(14) \quad R = \frac{1}{K_r} \frac{L}{S'} \frac{S_e}{S}$$

En combinant les équations (11) et (14), on détermine le facteur stérique f_1 , qui correspond à ce cas d'orientation. Il suffit d'avoir, au préalable, calculé à partir du paramètre structural fondamental d et du rayon des cylindres R_c , les surfaces S_e et S' (voir figure XVIII)

$$(15) \quad f_1 = \frac{\sqrt{3} d^2}{\sqrt{3} d^2 - 2\pi R_c^2}$$

cas n° 2

Il est inutile de revenir ici sur les difficultés que l'on rencontre à vouloir résoudre mathématiquement l'équation de Laplace, dans ce cas d'orientation. Nous avons préféré utiliser une méthode expérimentale dont nous exposons le principe dans l'appendice II. Il nous suffit, pour comprendre le prochain calcul, de considérer avec attention, la figure XXI sur laquelle nous avons représenté les lignes equipotentiellles et les lignes de courant, (schémas a et b) dont nous avons obtenu le tracé expérimentalement. Précisons que cette figure correspond à un plan perpendiculaire à la fois à l'axe des cylindres et au plan des électrodes.

Il n'est pas étonnant de constater que la densité des lignes equipotentiellles varie d'un point à un autre de la partie conductrice, puisqu'il s'agit d'un milieu hétérogène. Mais il

est un point beaucoup plus intéressant que l'examen des lignes permet de mettre en évidence : si l'on considère un axe OO' qui joint les centres de deux cylindres, on remarque, que dans le domaine aqueux qui l'entoure, les lignes équipotentiellles sont assez bien équidistantes, déterminant ainsi un champ quasi homogène le long de cet axe. Pour simplifier le calcul, nous avons admis que le champ est parfaitement homogène dans cette région, cette approximation impliquant en outre que l'intensité du courant reste constante le long de l'axe OO' .

Si nous considérons une portion de la partie aqueuse comprise entre deux équipotentiellles OO' et OB , il est possible de la décomposer en N tubes de force élémentaires. En tenant compte d'une part de l'approximation d'homogénéité du champ électrique le long de OO' , et d'autre part de la loi de la conservation de l'intensité du courant électrique le long d'un même tube de force, on peut écrire que tous les tubes de force possèdent une résistance égale, s'ils sont compris entre deux mêmes équipotentiellles. La résistance de la portion considérée, R' résulte de la combinaison de N résistances élémentaires R' , en parallèle et sa détermination ne demande que la connaissance de la résistance d'un seul tube de force. Si l'on a choisi un nombre N très grand, chaque tube a une surface ΔS , suivant OO' , très petite et égale à CD/N , il est dès lors facile de calculer approximativement la résistance du tube de force le plus court situé dans le voisinage immédiat du cylindre et dont la longueur est celle de l'arc de cercle AC

$$(16) \quad \Delta R' = \frac{1}{K_r} \frac{AC}{CD/N}$$



← champ électrique

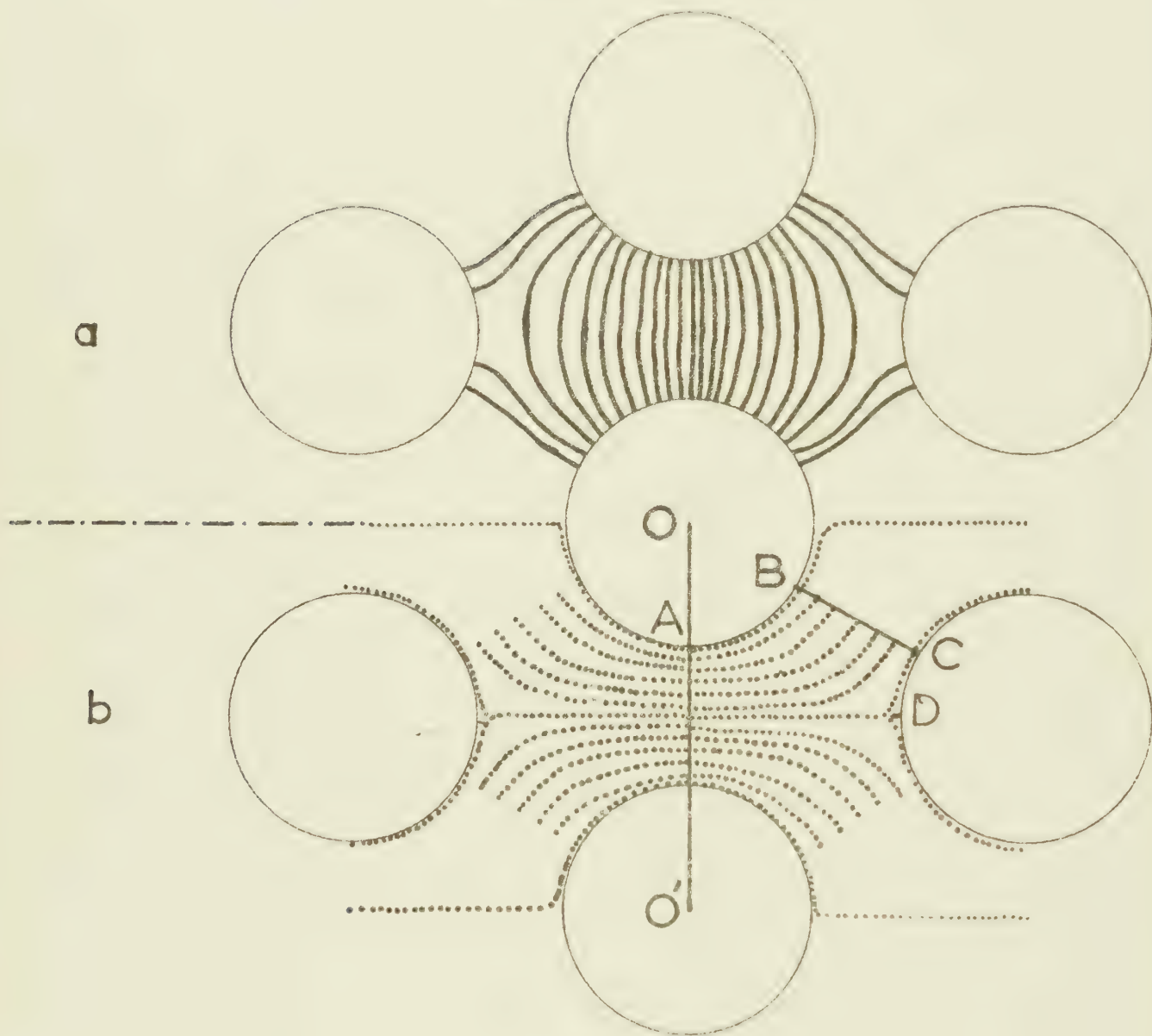


Figure XXII

Cette formule n'est qu'approximative car, pour l'écrire, il faut admettre, et c'est la deuxième approximation de notre calcul, que le champ électrique est homogène le long de l'arc de cercle AC, ce qui semble assez bien réalisé sur la figure XXI. En définitive, la résistance R' de l'élément ACDB est égal à

$$(17) \quad R' = \frac{R'}{N} = \frac{1}{K_r} \frac{\pi}{6} \frac{R_c}{(d - 2R_c)}$$

Quant à la résistance totale d'un gel contenu dans la cellule de mesure, elle se calcule en considérant qu'il est constitué par $2L/d/2$, en série, et $S/d\sqrt{3}/2$, en parallèle, conducteurs de résistance R' . En utilisant en outre l'équation (11), on obtient l'expression du facteur stérique f_2

$$(18) \quad f_2 = \frac{\pi \sqrt{3}}{3} \frac{R_c}{(d - 2R_c)}$$

Cas n° 3

La figure XXII est relative à ce troisième cas d'orientation et montre que l'on peut effectuer un calcul analogue au précédent, car le même type d'approximations est possible. En effet le champ électrique est homogène le long de l'axe OO' et aussi le long de l'arc de cercle AB. On détermine alors aisément la résistance totale d'un gel en considérant comme portion élémentaire de la partie aqueuse, le domaine ABCD

$$(19) \quad f_3 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}} \frac{R_c}{(d - 2R_c)}$$

Remarques

Un tel calcul contenant des approximations qui peuvent paraître discutables ne devait être mis en application, sans que l'on ait songé, au préalable, à le justifier par des mesures expérimentales. C'est pourquoi, nous avons déterminé sur des modèles macroscopiques à l'image de nos structures cylindriques, les facteurs f_2 et f_3 . A cet effet, nous avons comparé les valeurs de résistances de feuilles de papier superficiellement conducteur avec ou sans sections de cylindres découpés. Afin de donner plus de valeur à cette vérification expérimentale, nous avons, dans chaque cas d'orientation, effectué les mesures sur des feuilles de largeur et de longueur différente. Nous avons reproduit sur le tableau I les valeurs ainsi obtenues, qui ne diffèrent jamais de plus de 7 % de la valeur calculée.

Il nous faut d'autre part faire remarquer que nous avons assimilé la détermination des lignes équipotentiellles faites sur des modèles macroscopiques au cas de nos systèmes dont les éléments structuraux ont des dimensions moléculaires. Cette méthode qui pourrait sembler téméraire, est pourtant valable puisqu'elle suppose que la loi d'Ohm est applicable, ce qui est bien le fait de nos gels.

En définitive le facteur stérique global se calculera à l'aide de la formule :

$$(20) \quad f = \frac{1}{3} \left\{ \frac{\sqrt{3} d^2}{\sqrt{3} d^2 - 2R_c^2} + \left(\frac{\sqrt{3}}{3} + \frac{4\pi}{3\sqrt{3}} \right) \left(\frac{R_c}{d - 2R_c} \right) \right\}$$



TABLEAU ICas d'orientation n° 1

f calculé = 2,41 Diamètre des trous 4 cm distance = 5,5

Surface totale	longueur totale	f_2
18,8	76,3	2,455
18,8	59	2,470
13,4	76,3	2,350
13,4	59	2,305
5,45	76,3	2,290
5,45	59	2,320

Cas d'orientation n° 2

f_3 calculé = 3,22

Surface totale	longueur totale	f_3
18,8	76,3	3,090
18,8	59	3,100
13,4	76,3	3,095
13,4	59	3,160
5,45	76,3	3,200
5,45	59	3,000

CHAPITRE IV

Application aux mesures des phénomènes de transport

Nous avons utilisé pour effectuer nos calculs un modèle résultant d'hypothèses simplificatrices, dont il est nécessaire de comprendre la signification réelle . Rappelons que ce modèle assimile les gels de savon à des milieux hétérogènes constitués par des cylindres paraffiniques isolants répartis dans une phase aqueuse contenant les contre ions uniformément dispersés. Une telle représentation résulte en partie de l'hypothèse concernant la variation du potentiel électrostatique entre les cylindres que l'on considère comme nulle. L'ionisation des groupes polaires est supposée être totale. Dans le cadre d'un tel modèle, comment faut-il envisager le problème de la conductivité et de la self diffusion ?

Pour répondre à cette question, il devient utile de considérer les deux effets agissant sur les phénomènes de transport, que l'on définit en électrochimie classique, l'effet de relaxation et l'effet électrophorétique. Le premier provient de la déformation du nuage d'ions qui entoure un ion donné, quand celui-ci se déplace sous l'action d'un champ extérieur. La résultante des forces agissant sur l'ion cesse d'être nulle comme à l'équilibre où le nuage d'ions est symétrique par rapport à lui, mais elle donne naissance à un champ interne ΔE , qui s'oppose au champ externe E . Il faut bien remarquer que ce phénomène est lié à la variation du potentiel électrostatique interne, à l'intérieur de la solution et à l'obligation pour un ion de franchir des barrières de potentiel. Dans le cas des gels, le même effet devra être envisagé différemment. En premier lieu, la situation des ions à l'équilibre n'est pas celle des

solutions ordinaires puisque un contre ion donné n'est jamais entouré par un nuage symétrique d'anions, ceux-ci étant localisés à la surface des cylindres, mais il faut supposer qu'il est situé en un point de la phase aqueuse tel que la résultante des forces agissant sur lui soit nulle malgré tout : comme les interstices entre cylindres ont des dimensions à l'échelle atomique, ces forces proviennent à la fois des surfaces chargées, les plus proches de l'ion et des autres ions situés dans la proximité de celui-ci. Considérons maintenant le système soumis à un champ électrique extérieur, et envisageons la possibilité de création, quand un contre ion se déplace, d'un champ interne opposé ΔE . Comme nous avons admis que le potentiel électrostatique demeure constant dans la phase aqueuse et qu'en outre l'on considère les surfaces des cylindres comme des surfaces équipotentiellles, l'effet de relaxation s'en trouve simplement annulé. En effet, quand l'ion se déplace, il n'a pas à franchir de barrières de potentiel et la distribution des autres ions autour de lui-même reste semblable, puisque, d'une part, les autres ions se déplacent avec la même vitesse et dans le même sens et que, d'autre part, les surfaces des cylindres sont supposées être des murs de charge uniforme et qu'ils sont indéfinis.

L'effet électrophorétique correspond à la contribution du solvant à la mobilité des ions. Dans le cas de solutions ordinaires, une partie du solvant entourant un ion donné se déplace avec les ions de signe opposé du nuage ionique, retardant ainsi l'ion central dans son mouvement. Ici encore, le cas des gels de savon se trouve être différent, étant donné que nous n'attribuons de contribution effective à la conductivité qu'aux seuls contre-ions et que l'on peut alors penser que la plus grande partie du solvant se déplace dans la direction et avec environ la même vitesse que ceux-ci.



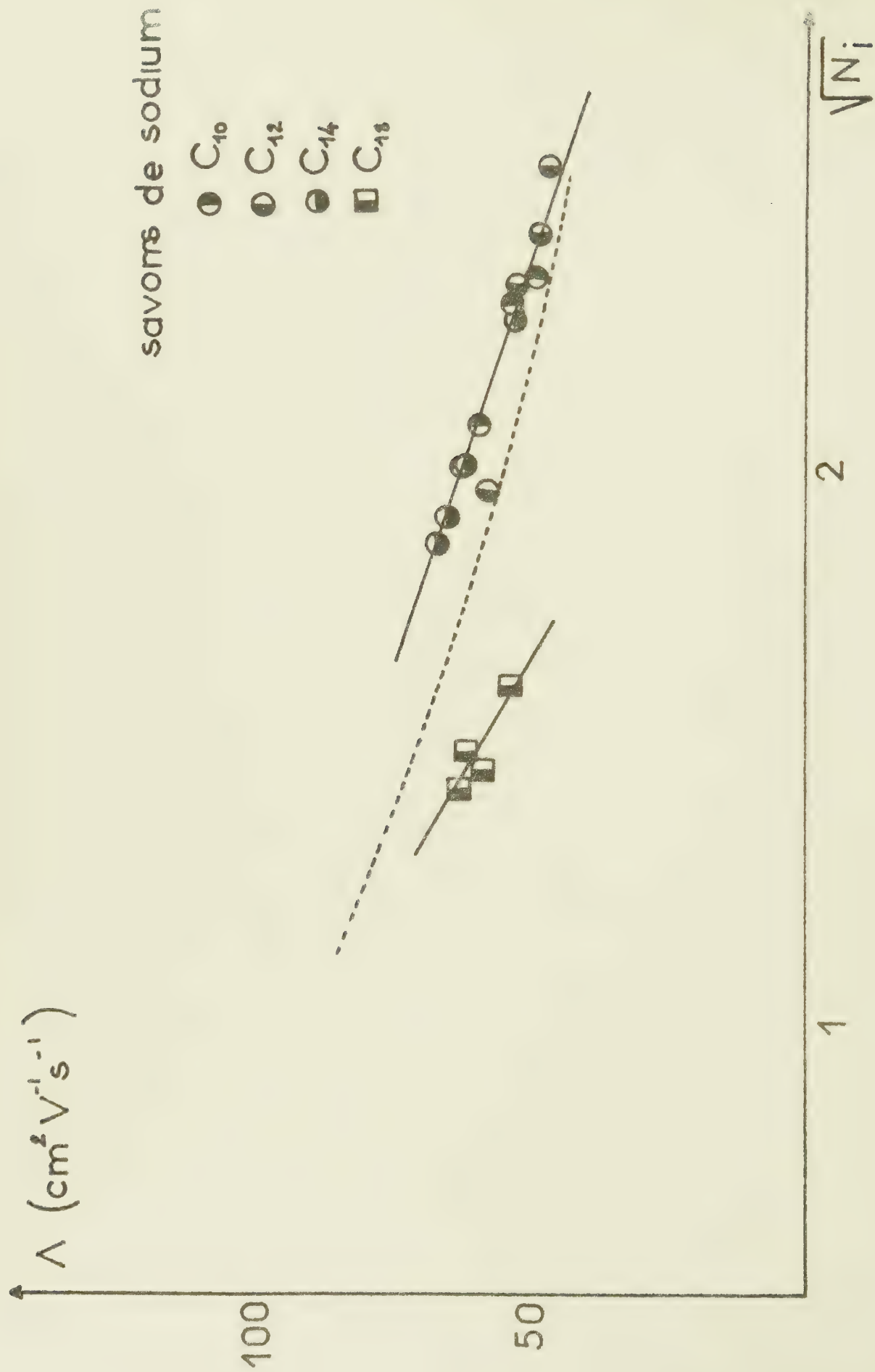


Figure XXIII

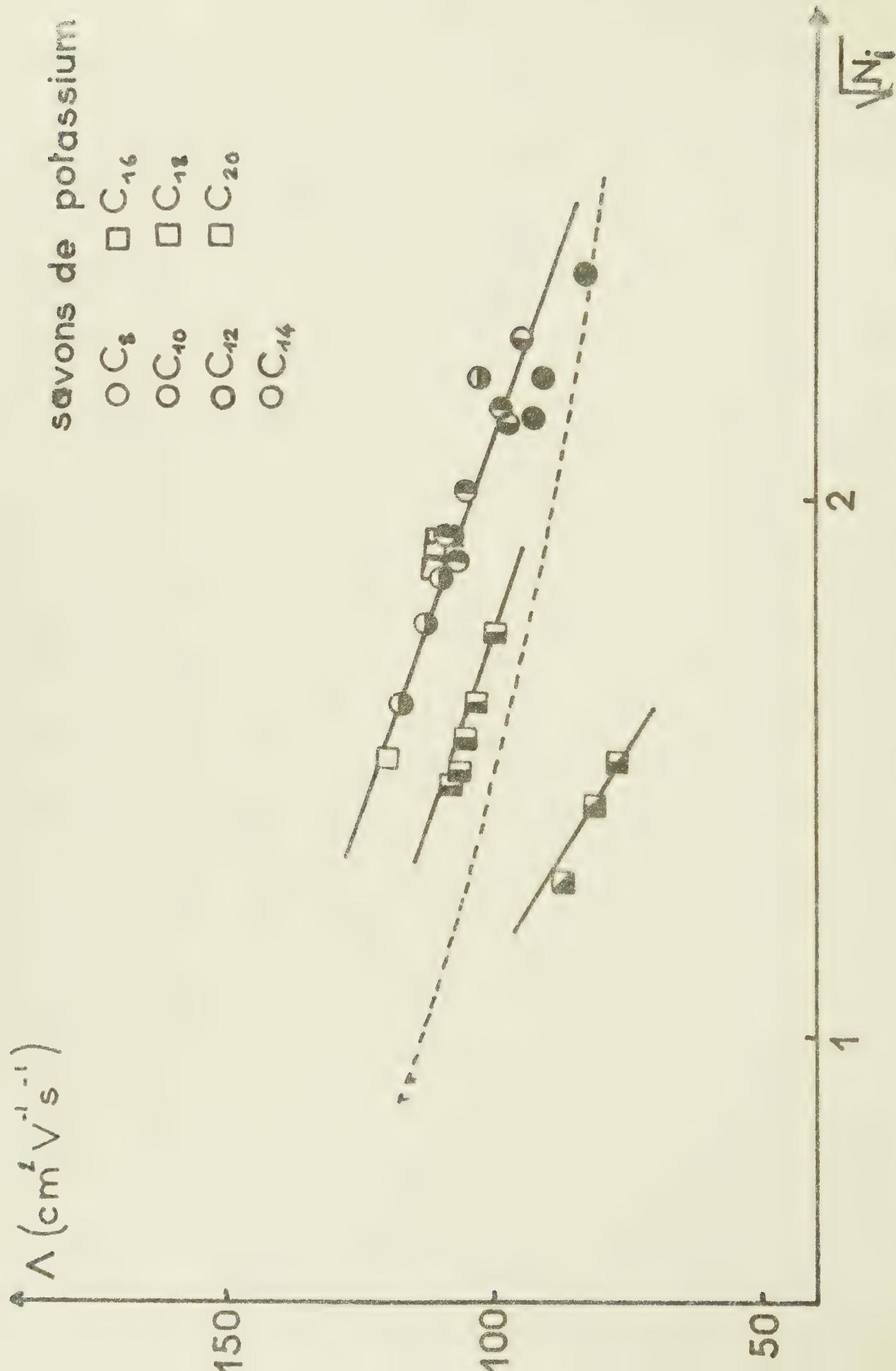
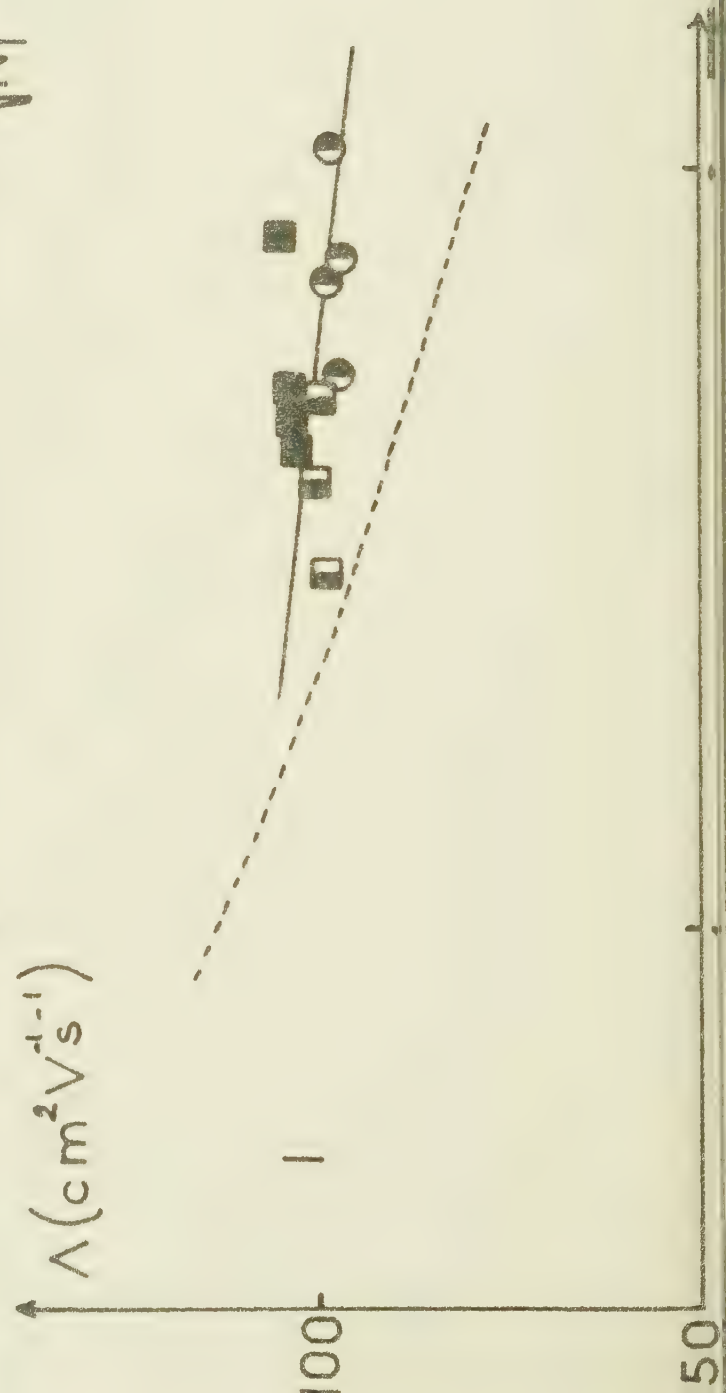
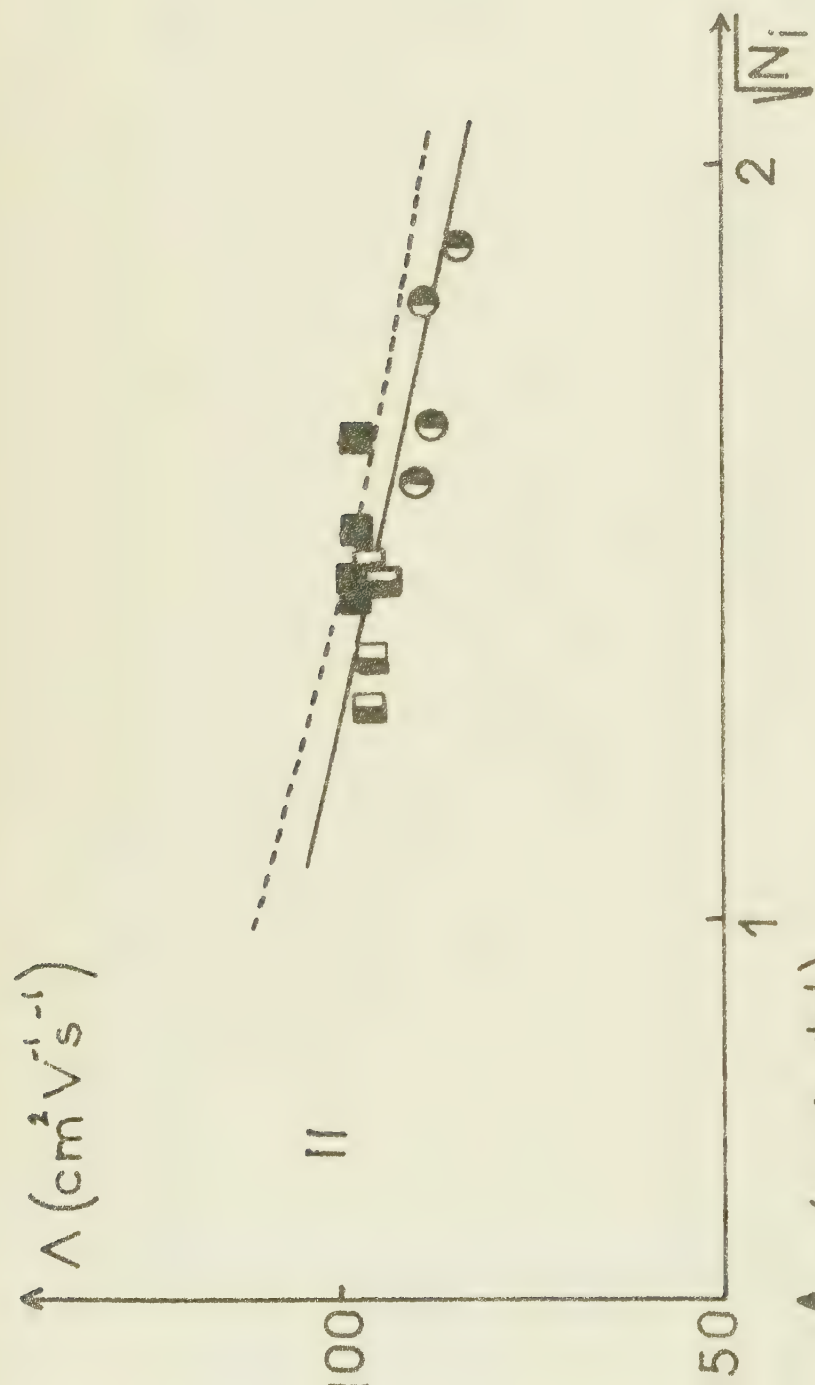


Figure XXIV



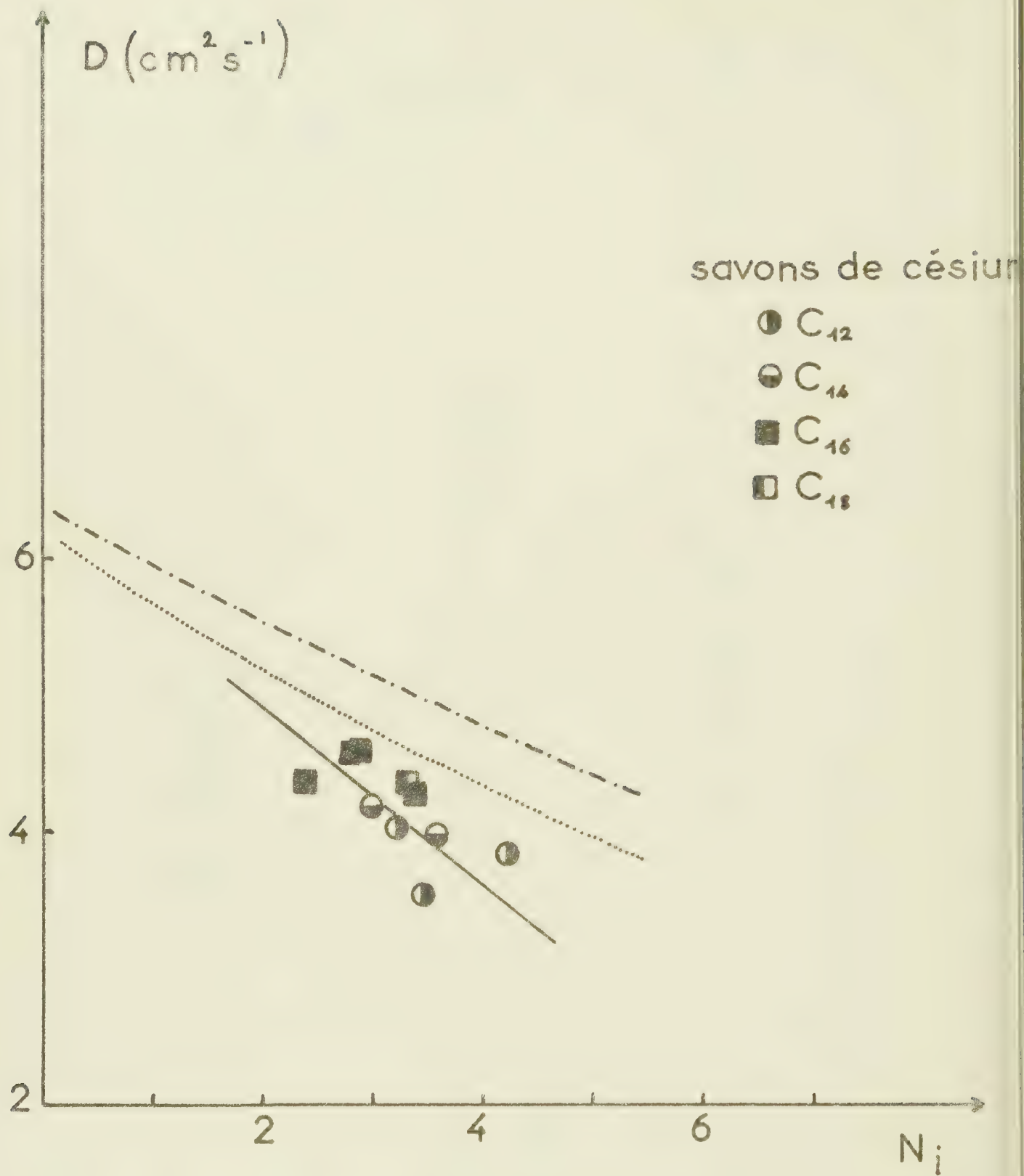


Figure XXVI

En définitive, dans le modèle que nous avons choisi, les effets de relaxation et électrophorétique qui expliquent dans l'électrochimie classique la diminution de mobilité ionique accompagnant une concentration des solutions, ne peuvent jouer de rôle important sur la mobilité ionique et il est dès lors logique de penser que la conductivité équivalente des contre-ions doit être la conductivité équivalente limite des mêmes ions déterminée pour des solutions infiniment diluées, et ceci quelque soit la nature du savon. Pour vérifier ce modèle et l'ensemble des hypothèses qu'il implique, nous avons calculé la conductivité équivalente Λ des ions situés dans la phase aqueuse à partir de la conductivité spécifique mesurée, en corrigeant, en premier lieu, les valeurs expérimentales K_m par le facteur stérique f , puis en faisant le rapport de la conductivité spécifique réelle ainsi calculée à la normalité de la phase aqueuse exprimée en nombre d'ions par litre de solution (eau + contre-ions), N_i . Quant au coefficient de diffusion réel, on l'obtient en corrigeant le coefficient mesuré par le facteur stérique f .

Les résultats que nous avons ainsi obtenus sont représentés sur les figures XXIII, XXIV et XXV, en ce qui concerne les mesures de conductivité et sur la figure XXVI pour les mesures de diffusion afin de clarifier la discussion qu'impose leur analyse, nous avons dégagé trois remarques essentielles.

1) Il est bon de rappeler ici que l'une des raisons qui nous ont amenés à douter de la signification physique profonde de la conductivité mesurée considérée comme telle et à concevoir la nécessité de la corriger par un facteur stérique, repose sur la constatation que la longueur de la chaîne paraffinique joue un rôle important dans les résultats directs sans que l'on puisse y trouver d'explication satisfaisante. Il est donc indispensable de voir si la correction que nous avons faite supprime cet effet. Or, bien que nous voyions sur les figures relatives aux savons de sodium et potassium des anomalies pour

les savons possédant plus de 18 atomes de carbone, dans l'ensemble de nos résultats, on constate que la conductivité équivalente des gels de savons ne dépend que de la normalité de la phase aqueuse, les points correspondant à des savons variant de C_8 à C_{16} et même C_{18} pour le rubidium et césium, se groupant sur une même courbe. En ce qui concerne les résultats obtenus par diffusion, on remarque, de la même manière que la variation du coefficient de diffusion est indépendante de la longueur de la chaîne paraffinique.

Il était d'autre part étonnant de voir la variation de la conductivité spécifique mesurée présenter des différences importantes suivant la nature du contre-ion. On pouvait en effet remarquer que ce paramètre obtenu par mesures directes diminue ou augmente et de telles différences sont difficilement justifiables. Au contraire la conductivité équivalente telle que nous l'avons déterminée, diminue quand la concentration en amphiphile augmente, et ceci quelque soit la nature du contre-ion.

Il semble dès lors possible de dire que le modèle que nous avons envisagé pour effectuer nos calculs de correction est valable en ce qui concerne l'effet d'encombrement stérique et que les divergences que l'on observe dans certains cas donnent une idée des limites d'application d'hypothèses très simplificatrices. Si, en effet, l'on considère que pour les stéarates ou arachidates de sodium et potassium qui correspondent à la fois à des normalités faibles et à des distances entre cylindres relativement élevées, peut-être devient-il difficile d'admettre que le potentiel électrostatique demeure constant dans toute la phase aqueuse. Dans ces cas extrêmes, la concentration ionique cesse d'être homogène dans la partie conductrice et le calcul du facteur stérique que nous avons effectué conduit à une valeur de la conductivité équivalente inférieure à sa valeur réelle puisque alors une plus grande partie des ions se trouvera située dans la

proximité de la surface des cylindres.

Mais l'on peut faire abstraction de ces divergences, si l'on considère que la plupart des résultats montrent que la correction que nous avons appliquée permet d'étudier la conductivité des gels en éliminant le facteur de longueur de chaîne et d'étudier plus précisément les résultats obtenus, en ne considérant que la nature ionique de la phase aqueuse.

2) Nous remarquerons, dans une deuxième étape de cette analyse, que les valeurs de conductivité équivalente et de coefficient de self diffusion sont du même ordre de grandeur que les valeurs correspondantes à des solutions ordinaires de concentration ionique semblable. Nous avons représenté par des courbes en pointillé sur les figures XXIII, XXIV et XXV, la variation de la conductivité équivalente des ions Na, K, Rb et Cs déterminée à partir des mesures de conductivités de solutions de chlorures.⁽¹³⁾ Les deux courbes en pointillé de la figure XXVI correspondent à la variation du coefficient de diffusion de l'ion Cs dans des solutions de chlorures de lithium et de sodium. Ces deux tracés sont du reste très approximatifs, car les valeurs données dans la littérature⁽¹⁶⁾ correspondent à la température de 25°C, et doivent donc subir des transformations pour s'appliquer à la température de 86°C. Cette approximation ne présente pas d'importance dans une comparaison qui ne peut être que qualitative. En effet, pour qu'il n'y ait pas d'équivoque dans notre propos qui pourrait faire penser que nous assimilons les solutions ordinaires d'électrolytes au cas des gels de savons, nous voudrions préciser que cette comparaison n'a d'autre but que de pouvoir analyser le comportement des savons des différents cations, en situant leur conductivité par rapport à des valeurs connues en électrochimie classique. Nous constatons de cette manière que la correction que nous avons faite semble cohérente puisqu'elle rend au contre ion ses propriétés propres qui sont

celles qui apparaissent dans les solutions ordinaires et qui dépendent de son degré d'hydratation et de ses dimensions.

3) On peut enfin remarquer que, contrairement à ce que l'on avait pu prévoir, la conductivité équivalente des différents contre-ions est différente de la conductivité équivalente limite et même sensiblement inférieure. L'on en vient ainsi à entamer une discussion critique du modèle que nous avons utilisé et on s'aperçoit que nous n'avons encore envisagé la possibilité d'une ionisation incomplète des molécules de savon ou d'associations ioniques. Or, d'une manière générale, les propriétés des solutions auxquelles nous avons déjà comparé les gels de savon s'expliquent bien souvent par un facteur d'ionisation différent de l'unité ou par un taux d'association des ions suivant les cas. Reprenons en premier lieu, l'exemple de solutions d'électrolytes ordinaires concentrées : les écarts de conductivité équivalente avec la valeur limite ne s'interprètent pas seulement par les effets électrophorétique et de relaxation, mais sans citer dans les détails les théories élaborées à ce sujet, (Bjerrum, etc...), il est reconnu qu'ils trouvent une partie de leurs causes dans des phénomènes d'association ionique. Si de même l'on considère les théories de Stern, pour les solutions colloïdales et de Katchalsky, pour les solutions de polyélectrolytes, on constate que l'une et l'autre mettent en évidence un pourcentage d'ions liés à la surface des particules macroscopiques chargées.

En considérant toujours que l'exemple le plus proche de nos systèmes mésomorphes est celui des solutions micellaires, il pourrait paraître normal de considérer que chacun des cylindres est entouré d'une couche de Stern, à l'intérieur de laquelle les contre-ions sont adsorbés sans perdre leur cortège aqueux. Les récents travaux de Stigter,⁽¹⁵⁾ relatifs aux solutions micellaires de savon, semblent montrer que chaque micelle est entourée d'une telle couche. Cette éventualité est-elle applicable aux systèmes mésomorphes ? Deux raisons essentielles

peuvent en faire douter : en premier lieu, il faut remarquer que cette possibilité correspond à accroître le rayon des cylindres de 2 à 3 Å, ce qui, si l'on s'en réfère aux dimensions structurales, (voir tableaux) ne laisserait pour la partie conductrice qu'un interstice si faible, dans la plupart des cas que un ion libre ne pourrait y évoluer librement. D'autre part, il est possible de calculer le nombre de molécules d'eau par contre-ion et l'on constate ainsi, qu'en particulier dans le cas des savons de sodium il n'existe pas dans la phase aqueuse un nombre suffisant de molécules d'eau pour assurer l'hydratation complète des ions, telle qu'elle est déterminée dans les solutions ordinaires. C'est pourquoi, il paraît plus raisonnable d'envisager que les ions fixés à la surface des cylindres perdent leur eau d'hydratation, ce qui revient à supposer qu'une partie des molécules de savons ne sont pas ionisées. Il paraît alors que les valeurs de conductivité équivalente $\wedge$ telles que nous les avons déterminées ne correspondent pas, dans cette hypothèse à la mobilité réelle des ions et qu'il faut tenir compte d'un facteur d'ionisation α .

Il était dès lors intéressant de voir si le modèle tel que nous l'avons décrit avec ses principales hypothèses permet de calculer un facteur d'ionisation raisonnable. Il faut, en effet, remarquer que l'on peut admettre l'éventualité selon laquelle une partie des molécules ne seraient pas ionisées sans pour autant modifier l'essentiel de notre modèle. La seule modification apportée par cette hypothèse réside dans la diminution du potentiel de surface, lié à la densité superficielle de charges, mais la variation du potentiel à l'intérieur de la phase aqueuse n'en est pas affectée pour autant, les dimensions entre cylindres étant très faibles. Nous avons donc admis, que le modèle restait valable dans ses grandes lignes, le potentiel étant constant dans toute la phase aqueuse et la mobilité des ions libres étant la mobilité limite déterminée en électrochimie

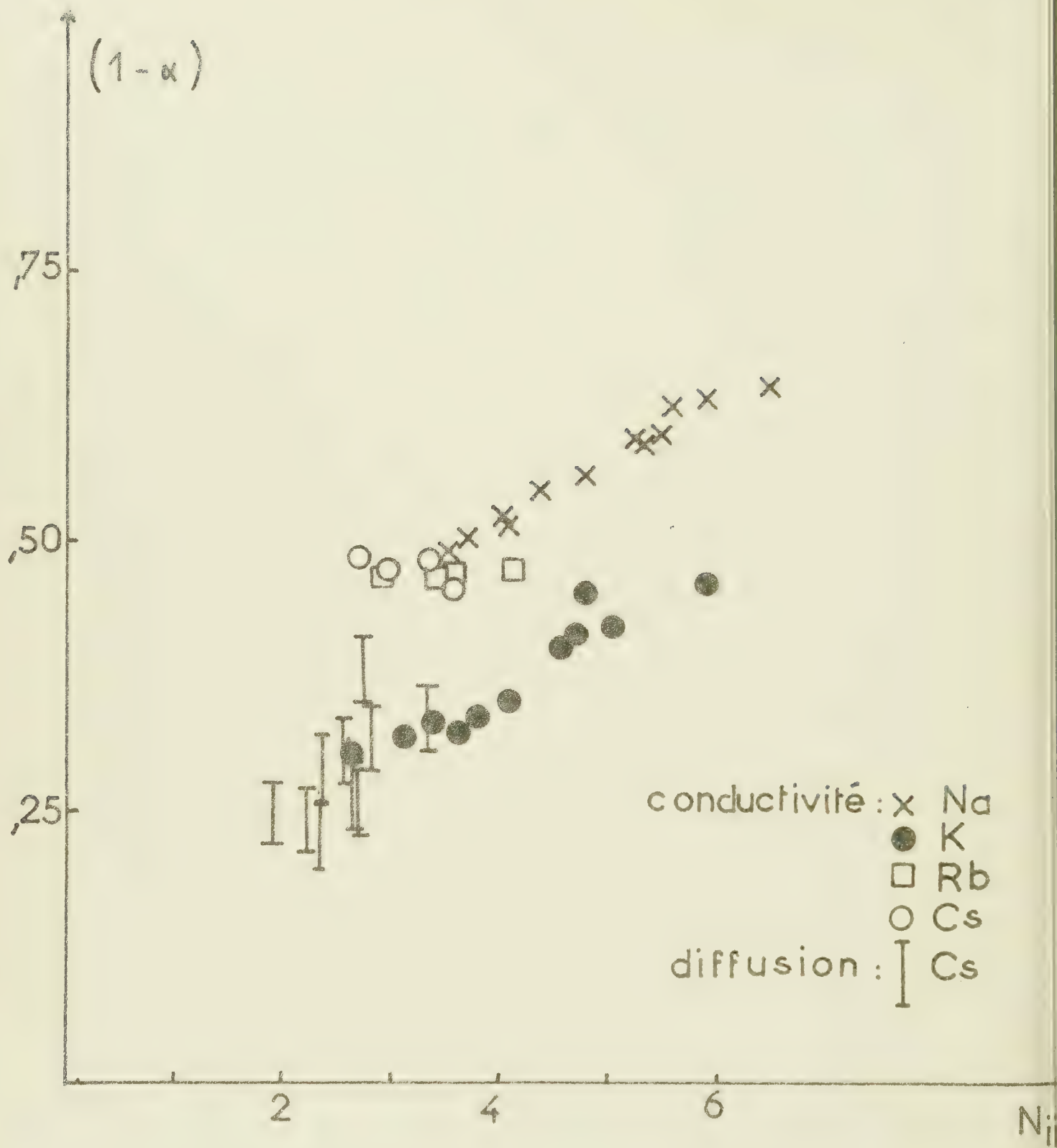


Figure XXVII

classique. En définitive, en ce qui concerne les calculs proprement dits, le changement apporté par l'hypothèse d'une ionisation partielle, modifie, bien sur le nombre d'ions libres mais aussi la dimension des éléments cylindriques non conducteurs. Le diamètre de ceux-ci lié au facteur d'ionisation α est intermédiaire entre le rayon défini et calculé dans l'hypothèse d'une ionisation complète, R_c , et le rayon correspondant à la totalité de la molécule de savon, R . Si l'on considère que la différence entre ces deux rayons est faible et ne dépasse jamais $1,5 \text{ \AA}$, on voit qu'il est possible de faire un simple calcul différentiel sur l'expression du facteur stérique pour obtenir la valeur de celui-ci, en fonction du facteur α . Ensuite, on peut écrire que la conductivité équivalente, Λ déterminée à partir du facteur stérique corrigé est égale au produit de la conductivité équivalente limite du cation correspondant, par le facteur d'ionisation α . L'expression ainsi obtenue permet de trouver la valeur de celui-ci. Les détails du calcul peuvent être examinés dans l'Appendice III de notre mémoire.

Nous avons représenté sur la figure XXVII les valeurs du pourcentage d'ions liés ou de molécules non ionisées ($1 - \alpha$) en fonction de la concentration ionique, N_i . Nous y avons groupé quelques unes des valeurs correspondant aux savons de sodium, potassium, rubidium et césium, obtenues par conductivité et les valeurs relatives aux savons de césium données par les mesures de diffusion.

On remarquera, en premier lieu, que par conductivité, on détermine des facteurs d'ionisation très proches dans les cas des savons de sodium, rubidium et césium, tandis que les savons de potassium donnent des valeurs inférieures. Par contre, les points obtenus par diffusion pour les savons de césium se placent presque parfaitement sur la courbe relative aux savons

de potassium. Ces remarques appellent les conclusions suivantes :

1) Il n'existe probablement pas de spécificité de comportement ionique des contre-ions dans le cas des gels de savons. En effet, si l'on observe une différence dans les valeurs obtenues par les mesures de conductivité électrique, en ce qui concerne les savons de potassium, on peut difficilement considérer qu'elle soit significative. Elle ne pourrait l'être que si elle correspondait à une variation régulière dans l'ordre des numéros atomiques croissants, d'une part, et si, d'autre part elle se trouvait confirmée par les résultats de diffusion. C'est pourquoi nous considérons que d'une manière générale et indépendante de la nature du cation, le pourcentage de molécules de savons non ionisées varie entre 39 et 65 % environ, augmentant avec la concentration en amphiphile des systèmes.

2) Nous insisterons, en second lieu, sur la concordance des résultats obtenus par les deux méthodes que nous avons utilisées. Il semble qu'il existe là une nouvelle confirmation de notre modèle.

TABLEAU II

Systèmes savon de sodium-eau à 86°C

Savon	C _a	d	R _G (Å)	R (Å)	S (Å)	K _m (Å ⁻¹ cm ⁻¹)	K n ⁻¹ cm ⁻¹	Λ V cm ² s ⁻¹	N _i	α
C ₁₀	0,513	34,33	12,70	12,13	46,98	1,20.10 ⁻¹	2,81.10 ⁻¹	58,2	4,82	0,442
	0,549	33,61	12,88	12,29	46,29	1,14.10 ⁻¹	2,92.10 ⁻¹	53,2	5,49	0,404
	0,570	33,23	12,99	12,38	45,86	1,07.10 ⁻¹	2,92.10 ⁻¹	49,3	5,92	0,375
	0,596	32,80	13,12	12,47	45,41	1,04.10 ⁻¹	3,06.10 ⁻¹	47,1	6,50	0,361
C ₁₂	0,500	40,00	14,72	14,18	48,23	1,10.10 ⁻¹	2,56.10 ⁻¹	63,0	4,06	0,479
	0,520	39,50	14,83	14,27	47,86	1,06.10 ⁻¹	2,62.10 ⁻¹	59,9	1,38	0,455
	0,574	38,36	15,15	14,55	46,80	9,98.10 ⁻²	2,91.10 ⁻¹	54,6	5,34	0,415
	0,586	38,10	15,23	14,63	46,52	9,12.10 ⁻²	2,78.10 ⁻¹	49,6	5,62	0,377
C ₁₄	0,490	45,61	16,51	16,19	49,25	1,01.10 ⁻¹	2,36.10 ⁻¹	67,4	3,51	0,512
	0,506	45,16	16,77	16,29	48,93	9,95.10 ⁻²	2,44.10 ⁻¹	65,5	3,72	0,499
	0,529	44,36	17,06	16,60	47,90	9,74.10 ⁻²	2,57.10 ⁻¹	63,3	4,06	0,481
	0,596	43,06	17,42	16,83	47,19	8,47.10 ⁻²	2,77.10 ⁻¹	53,3	5,20	0,406
C ₁₈	0,404	59,88	20,07	19,61	52,39	6,90.10 ⁻²	1,29.10 ⁻¹	63,10	2,05	0,479
	0,419	59,05	20,21	19,73	52,04	6,90.10 ⁻²	1,36.10 ⁻¹	61,9	2,20	0,470
	0,439	58,18	20,37	19,85	51,34	6,65.10 ⁻²	1,26.10 ⁻¹	58,9	2,14	0,447
	0,460	57,30	20,53	20,04	51,18	6,60.10 ⁻²	1,39.10 ⁻¹	53,3	2,58	0,408

TABLEAU III

Paramètres des gels de savon de potassium à 86°C

Savon	c_g	$a(\text{\AA})$	$R_c(\text{\AA})$	$R(\text{\AA})$	$S(\text{\AA}^2)$	$K \frac{H}{\Omega \cdot \text{cm}^{-1}}$	$K \frac{H}{\Omega \cdot \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{V \cdot m^2 \cdot s^{-1}}$	n_i	α
C ₈	0,500	30,10	9,92	10,78	46,52	0,226	0,433	92,4	4,68	0,544
	0,520	29,84	10,04	10,92	45,92	0,224	0,452	90,0	5,02	0,579
	0,548	29,70	10,25	11,10	45,25	0,224	0,491	82,9	5,92	0,588
C ₁₀	0,535	34,83	12,18	13,07	46,95	0,201	0,452	97,4	4,43	0,614
	0,572	34,25	12,43	13,31	45,98	0,201	0,504	94,7	5,82	0,650
C ₁₂	0,492	41,32	14,15	14,97	48,50	0,181	0,382	106,7	3,58	0,647
	0,508	41,03	14,30	15,13	47,96	0,189	0,418	110,0	3,70	0,676
	0,528	40,40	14,34	15,18	47,79	0,185	0,435	108,1	4,07	0,649
	0,572	39,53	14,51	15,40	47,06	0,178	0,474	99,3	4,77	0,548
C ₁₄	0,437	47,90	15,67	16,64	51,02	0,165	0,310	117,7	2,64	0,691
	0,483	46,55	16,03	16,81	49,90	0,165	0,354	112,9	3,13	0,672
	0,506	45,83	16,19	17,00	49,36	0,164	0,378	110,1	3,43	0,661
	0,525	45,40	16,30	17,11	49,00	0,163	0,395	108,1	3,65	0,680
	0,615	45,30	16,24	17,69	47,55	0,164	0,405	103,8	5,06	0,646

TABLEAU III
suite du

TABLEAU IV

Paramètres des gels de savons de rubidium à 86°C

Savon	C_a	$d(\text{\AA})$	$R_c(\text{\AA})$	$S(\text{\AA}^2)$	K_m $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	K_r $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\bigwedge$ $\sqrt{C_a} \text{\AA}^{-1}$	N_i	α
C ₁₂	0,497	40,74	13,06	14,23	50,68	$1,62 \cdot 10^{-1}$	$2,90 \cdot 10^{-1}$	97,3	0,524
	0,535	39,77	13,33	14,47	49,99	$1,70 \cdot 10^{-1}$	3,89	99,0	0,533
	0,550	39,42	13,40	14,57	49,61	$1,69 \cdot 10^{-1}$	3,49	97,0	0,523
	0,558	38,52	13,65	14,82	48,85	$1,76 \cdot 10^{-1}$	4,07	98,5	0,531
C ₁₆	0,500	50,07	16,92	18,06	52,53	$1,34 \cdot 10^{-1}$	2,73	103,5	0,558
	0,523	49,61	17,03	18,17	52,18	$1,36 \cdot 10^{-1}$	2,89	103,8	0,559
	0,542	48,08	17,18	18,33	51,76	$1,39 \cdot 10^{-1}$	3,12	104,6	0,563
	0,600	47,68	17,65	18,81	50,48	$1,45 \cdot 10^{-1}$	3,88	105,2	0,567
C ₁₈	0,475	55,96	18,48	19,47	54,04	$1,12 \cdot 10^{-1}$	2,15	100,4	0,533
	0,516	54,34	18,97	19,90	53,10	$1,17 \cdot 10^{-1}$	2,54	99,1	0,541
	0,552	53,46	20,14	20,16	52,29	$1,19 \cdot 10^{-1}$	2,85	99,0	0,534

TABLEAU V

Paramètres des gels de savons de césium à 86°C

A) Mesures de conductivité

Savon	C_a	$\bar{d}$	$R_c(\text{\AA})$	$R(\text{\AA})$	$S(\text{\AA}^2)$	K_m	K_r	Λ	N_i	χ
C ₁₂	0,490	43,25	13,10	14,46	50,80	$1,43 \cdot 10^{-1}$	$2,27 \cdot 10^{-1}$	91,2	2,49	0,525
	0,515	42,43	13,29	14,48	50,36	$1,43 \cdot 10^{-1}$	$2,24 \cdot 10^{-1}$	89,5	2,73	0,515
	0,567	40,85	13,60	14,88	49,75	$1,52 \cdot 10^{-1}$	$2,99 \cdot 10^{-1}$	90,6	3,30	0,522
	0,591	40,55	13,82	15,15	48,78	$1,49 \cdot 10^{-1}$	$3,11 \cdot 10^{-1}$	86,6	3,59	0,571
C ₁₆	0,471	53,50	16,62	18,03	52,99	$1,20 \cdot 10^{-1}$	$2,01 \cdot 10^{-1}$	98,9	2,03	0,569
	0,483	53,16	16,71	18,11	52,85	$1,22 \cdot 10^{-1}$	$2,09 \cdot 10^{-1}$	99,2	2,10	0,571
	0,508	52,27	16,94	18,32	52,36	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$2,26 \cdot 10^{-1}$	98,1	2,30	0,565
	0,548	51,01	17,34	18,66	51,64	$1,28 \cdot 10^{-1}$	$2,65 \cdot 10^{-1}$	99,0	2,68	0,570
C ₁₈	0,435	60,00	18,01	19,48	51,55	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$1,58 \cdot 10^{-1}$	96,6	1,64	0,556
	0,462	58,79	18,28	19,73	53,97	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-1}$	96,6	1,81	0,556
	0,502	57,20	18,72	20,10	53,27	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$2,01 \cdot 10^{-1}$	95,3	2,12	0,549
	0,515	56,81	18,83	20,20	53,00	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$2,15 \cdot 10^{-1}$	97,5	2,20	0,562

suite du TABEAU V

B) Mesures de diffusion

Savon	C_a	d	$R_c(\text{\AA})$	$R(\text{\AA})$	$D_m \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_r \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	N_i	α
C ₁₂	0,501	42,89	13,16	14,38	2,45	3,99	2,58	0,687
	0,536	41,89	13,36	14,64	1,95	3,51	2,76	0,624
	0,573	40,55	13,67	14,96	1,90	3,79	3,38	0,670
C ₁₄	0,502	47,59	15,08	16,50	2,42	4,15	2,39	0,715
	0,548	47,09	15,60	16,98	2,00	3,94	2,86	0,686
C ₁₆	0,460	53,98	16,50	19,90	2,60	4,31	1,91	0,754
	0,513	50,84	17,04	18,36	2,45	4,57	2,34	0,772
	0,553	49,00	17,58	18,78	2,02	4,24	2,71	0,742
C ₁₈	0,517	56,70	18,94	20,24	2,35	4,57	2,24	0,765
	0,566	53,17	19,70	20,75	1,95	4,35	2,67	0,734

CONCLUSION

La première partie de notre travail expérimental mettant clairement en évidence le rôle prépondérant joué par la structure dans les phénomènes de transport des ions dans les systèmes savon-eau, l'essentiel de notre étude a tout naturellement été orienté vers une précision et une interprétation de ce fait. Nous avons, pour celà, effectué une série de mesures de la conductivité des gels présentant la structure mésomorphe cylindrique et de la diffusion dans certains d'entre eux, puis tenté d'interpréter les résultats obtenus, en proposant un modèle, tenant compte de la nature très particulière de ces milieux. Afin de conclure le présent exposé, il nous paraît indispensable de mettre en évidence les renseignements apportés dans le domaine des systèmes concentrés et organisés par ce modèle sans pour autant omettre d'en souligner les lacunes.

Rappelons que les résultats expérimentaux comprennent d'apparentes incohérences. D'une part, la conductivité spécifique mesurée dépend de la longueur de la chaîne paraffinique des savons et peut, dans certains cas, passer du simple au tiers suivant qu'il s'agit d'un amphiphile contenant 8 ou 20 atomes de carbone, la comparaison se faisant évidemment à même concentration ionique. Il est d'autre part remarquable que la variation relative de conductivité avec la force ionique soit différente suivant la nature du contre-ion et qu'elle puisse être négative positive ou nulle. En particulier, dans le cas des savons de potassium les gels restent aussi conducteurs quelque soit leur concentration en amphiphile. Ces divers résultats semblent inexplicables tant que l'on considère que la conductivité mesurée est directement liée à la mobilité des ions comme c'est le cas des solutions ordinaires d'électrolytes.

La connaissance des données structurales, qui montrent que le volume de la partie aqueuse dans laquelle s'effectue le transport des ions est faible vis à vis de celui des parties paraffiniques et la mise en évidence du rôle prépondérant de la forme de structure nous ont amenés à envisager le cas de ces systèmes d'une manière particulière et originale. Nous proposons donc un modèle, dans lequel on considère les gels constitués par un milieu uniformément conducteur, la phase aqueuse, où des cylindres quasi isolants, les parties paraffiniques, se trouvent régulièrement répartis.

La conclusion essentielle de cette étude réside dans la possibilité d'expliquer une grande partie des résultats expérimentaux à l'aide de ce modèle. Nous avons, en effet, constaté que la conductivité corrigée par le facteur stérique qu'il nous permet de calculer ne dépend pas de la longueur de l'amphiphile à de rares exceptions près, qui donnent les limites des hypothèses que nous avons faites. De même, la différence de comportement entre les ions que semble indiquer l'examen des résultats expérimentaux, ne sont qu'apparents puisque, dans tous les cas la conductivité équivalente diminue quand la force ionique augmente.

Dans le souci de pousser plus loin notre étude, nous avons tenté d'évaluer l'ionisation des molécules dans de tels milieux. Nous avons supposé, à cet effet, que, dans des interstices aqueux suffisamment réduits pour que l'on puisse considérer que le potentiel électrostatique y est constant et par conséquent négliger l'effet électrophorétique et l'effet de relaxation, la mobilité de chaque ion est celle qu'il possède, en solution ordinaire infiniment diluée.

Le domaine raisonnable de valeurs de taux d'ionisation que nous avons pu déterminer de cette manière ainsi que la concordance entre les résultats obtenus soit par mesure de

conductivité soit par étude de la diffusion semblent justifier nos diverses hypothèses de calcul. Malgré cela, nous voulons insister sur l'extrême prudence avec laquelle il convient de considérer les résultats de cette dernière partie de notre travail. Il faut en effet bien reconnaître, pour des milieux qui semblent complexes, nous avons peut-être conçu un modèle trop sommaire. Nous remarquerons, en particulier, que nous avons omis de considérer les barrières de potentiel qui ne peuvent manquer d'exister autour de chaque groupe négativement chargé situé à la surface des cylindres. L'hypothèse suivant laquelle une surface ainsi chargée peut être assimilée à une surface équipotentielle semble justifiée dans le cas de solutions assez diluées, mais ne perd-elle pas son sens dans les systèmes mésomorphes où les interstices aqueux ont des dimensions moléculaires ? On ne peut alors plus admettre que les effets de relaxation sont négligeables. Nous n'avons cité là qu'un exemple des points où notre analyse se révèle sommaire.

Il apparaît, à la fin de ce travail, que nous avons apporté des renseignements sur les phénomènes de transport dans les milieux très concentrés et organisés. Un modèle assez simple suffit à expliquer l'essentiel des résultats expérimentaux, mais bien qu'il permette la détermination de taux d'ionisation raisonnables, doit être utilisé avec prudence s'il s'agit d'analyser la nature électrochimique fine de tels milieux.

Il nous paraît utile de donner une suite à une étude dont l'intérêt n'est certes pas limité au cas des systèmes savon-eau.

Toute conclusion obtenue dans ce domaine précis peut, par exemple, se révéler applicable au problème des phénomènes de transport dans les membranes. On constate que, si l'on dispose de nombreuses études expérimentales sur la diffusion des ions à travers des milieux très variés, allant de résine

échangeuses d'ions jusqu'à la membrane vivante, l'interprétation des résultats se heurte généralement à l'absence de données structurales précises. Il n'est donc pas douteux que la comparaison entre ces travaux et des résultats obtenus dans les systèmes savon-eau, ou tout autre milieu de structure bien établi apporteront des renseignements indispensables dans ce domaine de la biologie moderne.

APPENDICES

Appendice I : Détermination des paramètres structuraux des systèmes savon-eau à structure cylindrique.

1) Calcul du rayon des cylindres à partir du paramètre fondamental d

Si l'on connaît la distance entre deux cylindres voisins, d , qui correspond au côté de la maille élémentaire de l'édifice structural, (figure XX), il est aisé de déterminer le rayon des cylindres

$$(1_a) \quad R = d \sqrt{\frac{\frac{3}{2\pi} \frac{1}{\bar{v}_2(1-c_1)}}{\bar{v}_1(c_1)}}$$

où $\bar{v}_1$ et c_1 sont les volumes spécifiques et les concentrations de la partie du système qui est située à l'intérieur des cylindres tandis que $\bar{v}_2$ représente le volume spécifique de la phase qui sépare les cylindres entre eux.

Si l'on considère en premier lieu que les molécules de savon ne sont quasiment pas ionisées, et qu'alors elles sont situées dans leur intégrité à l'intérieur des cylindres, on détermine un rayon R , en utilisant comme paramètres, la concentration c_a du savon pour c_1 , son volume spécifique $\bar{v}_a$, pour $\bar{v}_1$ et le volume spécifique de l'eau $\bar{v}_e$ à la place de $\bar{v}_2$.

On peut aussi vouloir connaître le rayon des cylindres R_c correspondant à l'hypothèse selon laquelle les molécules de savon sont entièrement ionisées, les cylindres étant occupés



par les seuls anions et les cations rejetés dans l'eau. On utilise, dans ce cas, le volume spécifique $\bar{v}_c$ et la concentration c_c de la partie anionique des savons ainsi que le volume spécifique $\bar{v}_i$ de la solution qui contient l'eau additionnée des contre-ions.

Les concentrations c_a et c_c sont déterminées par pesée. Les volumes spécifiques, à part celui de l'eau pure dont on trouve aisément les valeurs dans la littérature, ont été déterminées de la manière suivante.

2) Volumes spécifiques des savons.

Au lieu d'essayer de déterminer par l'expérience les volumes spécifiques de tous les savons que nous avons utilisés, nous avons préféré, pour avoir des résultats aussi homogènes que possible, les calculer à partir du volume spécifique du myristate de potassium, qui est connu avec précision.

Dans le cas de la série des savons de potassium, si l'on prend le myristate comme référence, il s'agit uniquement de déterminer la variation de volume spécifique apportée par l'addition ou le retrait de deux ou plusieurs chaînons à une chaîne paraffinique de 14 atomes de carbone.

Si l'on considère le volume molaire d'un savon de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COOK}$, on peut dire qu'il est égal à la somme des volumes molaires partiels du groupement terminal $\text{CH}_3, \bar{v}_{\text{CH}_3}$, des $n-2$ chaînons $\text{CH}_2, \bar{v}_{(\text{CH}_2)_{n-2}}$, et enfin du groupement polaire, $\bar{v}_{\text{COOK}}$.

La calcul que nous avons effectué fait intervenir deux approximations : la première suppose que le volume molaire des deux groupements terminaux demeure constant quand la longueur de la chaîne paraffinique varie. La seconde repose sur le fait que les chaînes paraffiniques des savons dans les phases mésomorphes sont à l'état liquide et admet que leur comportement est celui des paraffines normales. Nous avons donc déterminé, dans le cas

de paraffines de même longueur que les savons l'incrément de volume molaire résultant de l'allongement ou de la diminution de la chaîne paraffinique en prenant comme base la paraffine analogue au myristate de potassium, le tétradécane.

Le problème des paraffines normales de longueurs différentes a été traité par Doolittle⁽¹⁴⁾ dont les expériences ont permis d'établir la loi empirique suivante :

$$\ln \bar{v} = -\frac{a}{M} + b \quad \text{où } M \text{ est la masse moléculaire des paraffines}$$

$$\text{avec } \ln a = C_1 T + C_2$$

$$\text{et } b = C_3 T^C \quad \text{où } C_1, C_2, C_3, C_4 \text{ sont des constantes et } T \text{ la température absolue.}$$

Nous avons ainsi déterminé les volumes spécifiques de chacune des paraffines dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 8 et 20 et leur volume molaire $V_M = M \bar{v}$. Ces résultats nous ont permis de connaître le volume molaire de x chaînons CH_2 ajoutés ou soustraits à la chaîne en C_{14} du tétradécane et par suite de calculer à partir du volume molaire du myristate de potassium, les volumes molaires et les volumes spécifiques des autres savons de potassium.

En ce qui concerne les savons de sodium, rubidium et césium, nous avons supposé que la différence de volume molaire de deux savons de même longueur mais de cation différent est celle qui sépare les volumes molaires des chlorures des mêmes cations. Cette hypothèse trouve, du reste, sa justification dans l'égalité de cette quantité pour tous les halogénures de deux cations.

Le tableau I_a donne les valeurs des volumes spécifiques que nous avons utilisées dans nos calculs.



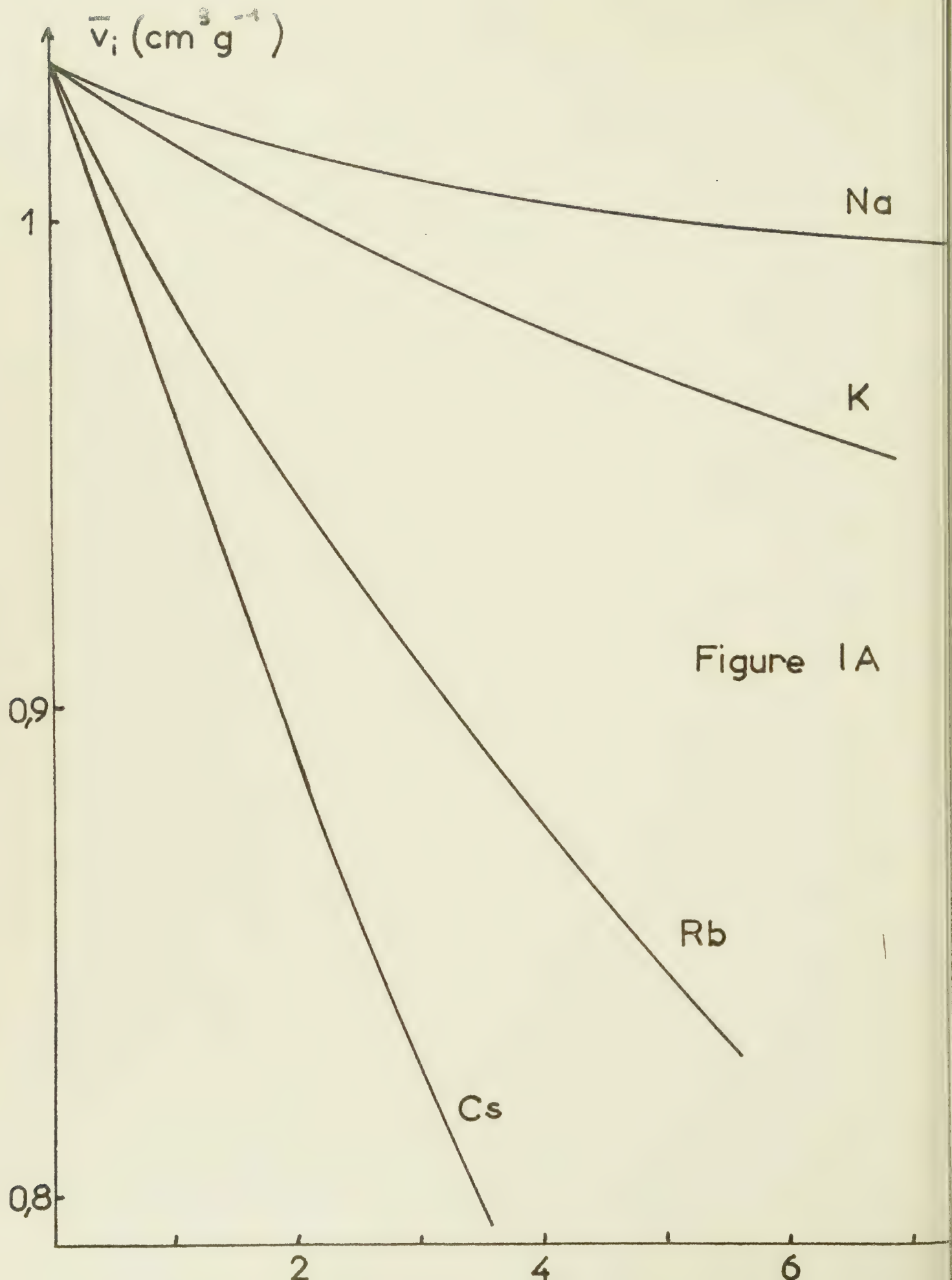
	Savons de sodium	Savons de potassium	Savons de rubidium	Savons de césium
C ₈		0,9004		
C ₁₀	0,9698	0,9390	0,7907	0,6917
C ₁₂	0,9995	0,9705	0,8316	0,7351
C ₁₄	1,023	0,9959	0,8658	0,7723
C ₁₆		1,016	0,8944	0,8042
C ₁₈	1,058	1,034	0,9188	0,8319
C ₂₀		1,048		

Valeurs des volumes spécifiques des savons à 86°C ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

3) Calcul du volume spécifique de la partie aqueuse comprenant les cations en solution

Si l'on connaît les densités de solutions d'électrolytes simples, tels que les halogénures alcalins, à diverses températures, il est beaucoup plus difficile de trouver les valeurs de volume spécifique d'une solution ne contenant qu'un seul type d'ion, la valeur du volume spécifique propre de celui-ci étant inconnue aux températures de nos mesures. Aussi nous a-t-il fallu faire usage d'un artifice de calcul.

La littérature⁽¹³⁾ nous a permis de déterminer les volumes spécifiques des solutions d'halogénures de sodium, potassium, rubidium et césium, dans les domaines de concentration et de température qui nous intéressent. Considérant les valeurs obtenues pour les sels d'un même cation, à un même nombre de molécules par litre d'eau, nous les avons portées sur un graphique en fonction du numéro atomique de l'ion halogène. On sait que les volumes spécifiques obtenus dans ces conditions, diminuent quand on passe du fluorure à l'iodure. Nous avons fait l'hypothèse que la valeur extrapolée à numéro atomique nul correspond au volume spécifique de la solution ne contenant que le cation. Si l'on fait la même opération pour différentes concentrations il est



possible de connaître la variation de volume spécifique de notre phase aqueuse en fonction de la normalité. (figure I_A).

4) Calcul du volume spécifique de la partie anionique des savons.

On peut écrire que le volume total d'un gel de concentration c_a en savon, est égal à la somme des volumes partiels de chacun des constituants, déterminés à partir de leur volume spécifique et de leur concentration. Il s'exprimera donc aussi bien à l'aide des volumes partiels des savons et de l'eau qu'à partir des volumes des parties anioniques et de celui de la phase aqueuse additionnée des contre-ions.

$$v_a c_a + v_e (1 - c_a) = v_c c_c + v_i (1 - c_c)$$

d'où v_c

Appendice II : Détermination expérimentale des lignes équipotentielles sur modèle macroscopique

La résolution graphique de l'équation de Laplace permet d'en obtenir les solutions quand le calcul mathématique s'avère difficile. Elle consiste à déterminer par la mesure les lignes équipotentielles dans un système déterminé.

Dans notre cas, nous désirions connaître la forme des lignes de courant quand tous les cylindres de nos systèmes savon-eau se trouvent parallèles aux électrodes, leur axe étant donc perpendiculaire à la direction générale du champ électrique. Il suffit pour cela de déterminer les courbes équipotentielles dans un plan perpendiculaire aux cylindres.

On réalise, sur papier conducteur, un modèle de nos systèmes, en conservant les proportions relatives entre la distance entre les cylindres ou les cercles puisqu'il s'agit de la section de ceux-ci par un plan, et leur rayon que l'on choisit de l'ordre de deux centimètres. Les cercles que l'on découpe soigneusement représentent les parties paraffiniques de nos systèmes, tandis que le reste du papier rhéographique conducteur correspond à la partie aqueuse. L'ensemble de la feuille de papier utilisée est entièrement découpée suivant ce principe et ses dimensions sont grandes vis-à-vis de la maille élémentaire du système sur lequel on effectuera les mesures. Il faut en outre prendre soin de faire passer les bords de la feuille, perpendiculaires aux électrodes, au centre des cercles découpés, de manière à ce qu'ils soient discontinus et n'introduisent pas d'effets de bord.

On pose la feuille de papier sur une surface très plane et on applique à chacune de ses extrémités et bien parallèlement deux barres de laiton lourdes et rigides en guise d'électrodes.

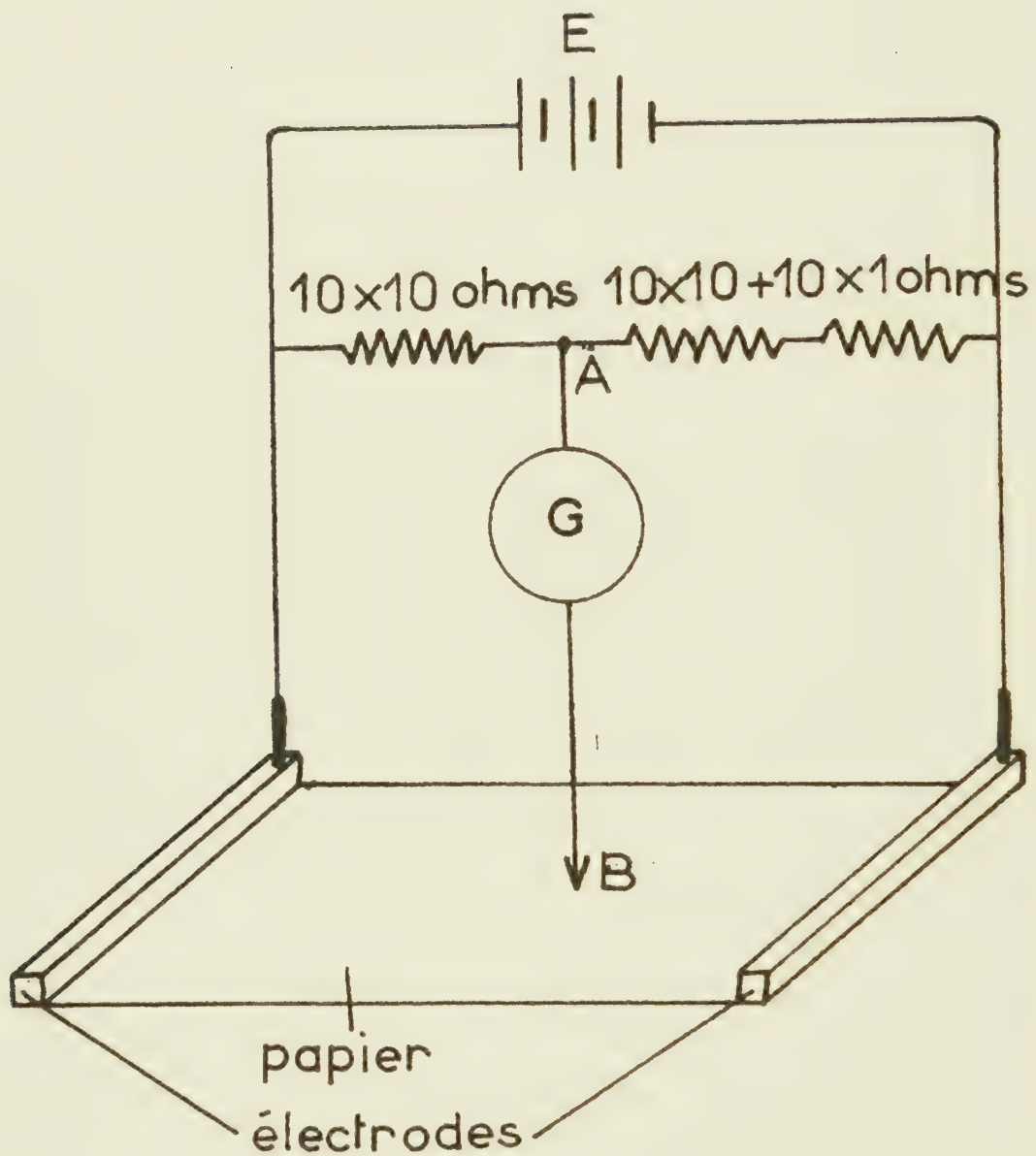


Figure II A

Quant au dispositif électrique, (figure II_A) il est simple et comprend un accumulateur de 2 volts relié aux électrodes, trois boîtes de résistances, deux de 10 x 10 ohms et une de 10 x 1 ohm, montées en parallèle par rapport au papier et branchées en série, et d'un galvanomètre permettant de mesurer la différence de potentiel entre le point A du montage et un point quelconque du papier.

La mesure s'effectue de la manière suivante. Les résistances R_1 et R_2 déterminent le potentiel du point A et l'on cherche à l'aide de l'aiguille B et en considérant les déviations du galvanomètre tous les points du papier qui se trouvent au même potentiel que A. Il suffit de changer les valeurs des résistances pour obtenir le réseau des équipotentielles à l'intérieur d'une maille élémentaire et de les choisir de sorte que la différence de potentiel entre toutes les lignes ainsi tracées soit constante ; on connaît ainsi non seulement la forme des courbes équipotentielles qui permettra de déterminer la direction du champ électrique en chaque point mais aussi leur densité qui déterminera son intensité.

Nous avons fait l'expérience, en considérant successivement les deux orientations privilégiées que nous indiquons dans le chapitre . Les résultats obtenus correspondent aux figures XXI et XXII.

Appendice III

Calcul du facteur d'ionisation

Si une partie seulement des molécules de savon est ionisée, le rayon des cylindres est intermédiaire entre ceux que l'on détermine en supposant une ionisation nulle R et une ionisation complète R_c . Pour calculer, dans le cadre de notre modèle, un facteur d'ionisation il faut en premier lieu corriger le facteur stérique, de manière à obtenir une conductivité équivalente qui corresponde bien à cette hypothèse.

Comme la différence ΔR entre les rayons R et R_c est assez faible, il nous est permis d'effectuer un calcul différentiel. Si l'on désigne par $R_c + dR$ le rayon des cylindres qui correspond à une ionisation partielle des molécules, il est facile de relier le terme différentiel dR , d'une part à ΔR et d'autre part à la proportion de molécules ionisées α .

$$dR = (1 - \alpha) \Delta R$$

On peut par ailleurs déterminer la variation du facteur stérique df qu'entraîne une variation de rayon dR , par calcul différentiel.

$$df = \frac{1}{3} \left\{ \frac{4\sqrt{3} R \sqrt{3} d^2}{(\sqrt{3} d^2 - 2\sqrt{3} R^2)^2} + \left(\frac{4\sqrt{3}}{3\sqrt{3}} + \frac{\sqrt{3}}{3} \right) \frac{2d}{(d - 2R)^2} \right\} dR$$

$$df = \frac{1}{3} (A) dR = \frac{1}{3} (A) (1 - \alpha) \Delta R$$

La conductivité équivalente Λ telle que nous l'avons d'abord calculée est



$$\Lambda = \frac{K_m}{N_i} \cdot f$$

Mais si l'on admet qu'une partie seulement des molécules sont ionisées, elle prend la forme

$$\Lambda_d = \frac{K_m}{N_i} (f + df) = \Lambda + \frac{K_m}{N_i} df$$

Comme nous admettons que la mobilité de chacun des contre-ions est celle qu'il a en solution infiniment diluée, elle est aussi égale à $\alpha \Lambda_o$, si Λ_o est la conductivité équivalente limite.

Ces diverses équations permettent de déterminer

$$\alpha = \frac{\Lambda + \frac{1}{3} \frac{K_m}{N_i} (A) \Delta R}{\Lambda_o + \frac{1}{3} \frac{K_m}{N_i} (A) \Delta R}$$

Bibliographie

1. LUZZATI V., H.MUSTACCHI, A. SKOULIOS et F. HUSSON, Acta Cryst.
13, 660 (1960)
HUUSON F., H.MUSTACCHI et V. LUZZATI, Acta Cryst. 13, 668 (1960)
2. REISS-HUSSON, F. Thèse doctorat d'état (1963)
3. VINCENT J.M., et A. SKOULIOS, Acta Cryst. 20, 432, (1966)
20, 441, (1966)
20, 447, (1966)
4. GALLOT B. et A.SKOULIOS, Kolloid.Z.Z.Polymere 208, 97, (1966)
5. GILG B., J.FRANCOIS et A.SKOULIOS, Koll.Z.Z.Polymere, 205,
139, (1965)
6. BERNE et WEILL G., J.Chim.Phys. 55, 103, (1958)
7. JOST W., Diffusion, in Liquids solids 1955
8. FRIEDEL G., Ann.Phys. (Paris) 18, 300, (1922)
9. ROBINSON et SKOKES Electrolyte solutions London (1955)
10. KATCHALSKY A., Z.ALEXANCHOWICS and O.KEDEN, Transactions of
the Symposium on Electrolyte solutions (Toronto, may, 1964)
11. KRUIT H.R., Colloid Science (1952)
12. CLUNIE J.S., J.F. GOODMAN et P.C. SYMONS, Trans. of Faraday
Society, 63, 754, 1967
13. LANDOLT-BORNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen Springer
Verlag
14. DOOLITTLE A.K., J.Appl.Phys. 22, 1471 (1951)
TIMMERMANS J., Physicochemical. Constants of pure organic
Compounds (New-York 1950)
15. STIGTER, J.Phys.Chem. 68b B 603, (1964)

